

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 212, Heft 4

20. Juni 1933

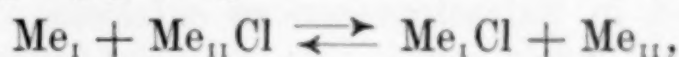
## Über Halogenverdrängungsgleichgewichte in Schmelzen der Chloride und Bromide von Ag, K und Pb:



VON KARL JELLINEK und HUGO WEBERBAUER

Mit 4 Figuren im Text

Metallverdrängungsgleichgewichte in Salzschnmelzen, wie



sind in größerer Zahl von K. JELLINEK<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern untersucht worden. Betreffs der Konstitution der Metallionen in den Schmelzen der Chloride hat sich dabei ergeben, daß nur das kleinste Atom Li als  $\text{Li}_2^{++}$  auftrat, dagegen alle anderen Metallionen einatomig waren. Aus Metallverdrängungsversuchen von R. LORENZ, W. FRAENKEL und J. SILBERSTEIN<sup>2)</sup> über das Gleichgewicht von Cd, Tl und ihren geschmolzenen Chloriden konnte K. JELLINEK die Existenz von  $\text{Tl}_2^{++}$  wahrscheinlich machen; dasselbe fand er aus Versuchen von R. LORENZ und H. SCHMITT<sup>3)</sup> über die Gleichgewichte von Pb, Tl und ihren geschmolzenen Chloriden. Aus den Versuchen von C. TUBANDT und E. MÜNZING<sup>4)</sup> über die Gleichgewichte von Pb, Ag und ihren geschmolzenen Chloriden ist die Einatomigkeit der Ag-Ionen wahrscheinlich. Dasselbe folgt auch aus Versuchen von K. JELLINEK und D. HEWSKYJ<sup>5)</sup>, betreffend die Ag-, Pb-Gleichgewichte in den Schmelzen ihrer Chloride, Bromide und

<sup>1)</sup> K. JELLINEK u. G. TOMOFF, Z. phys. Chem. 111 (1924), 234 [ $\text{Na} + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{K}$ ]; K. JELLINEK u. J. CZERWINSKI, Z. phys. Chem. 110 (1924), 192 [ $\text{Na}$ ,  $\text{Ba}$ ;  $\text{Na}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$  und ihre Chloride]; K. JELLINEK u. J. WOLFF, Z. anorg. u. allg. Chem. 146 (1925), 329 [ $\text{K}$ ,  $\text{Ba}$  und ihre Chloride]; K. JELLINEK u. J. CZERWINSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. 139 (1924) 233 [ $\text{Li}$ ,  $\text{Ba}$  und ihre Chloride]; vgl. auch die Zusammenstellung und Neuberechnung aller Versuche in K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chemie 4, 595.

<sup>2)</sup> R. LORENZ, W. FRAENKEL u. J. SILBERSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 137 (1924), 204.

<sup>3)</sup> R. LORENZ u. H. SCHMITT, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 129.

<sup>4)</sup> C. TUBANDT u. E. MÜNZING, Z. anorg. u. allg. Chem. 160 (1928), 323.

<sup>5)</sup> K. JELLINEK u. D. HEWSKYJ, Z. Elektrochem. 1933.

Jodide. Aus den zahlreichen Metallverdrängungsgleichgewichten mit gleichwertigen Metallen (wie z. B. Cd, Pb; Sn<sup>II</sup>, Pb; Zn, Cd; Sn<sup>II</sup>, Cd) und ihren geschmolzenen Chloriden, die R. LORENZ<sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter untersuchten, ist kein Hinweis auf die Mehratomigkeit der Schwermetallionen zu entnehmen. Dies gilt auch insbesondere für die genaue Untersuchung des Gleichgewichtes



von F. KÖRBER und W. OELSEN.<sup>2)</sup>

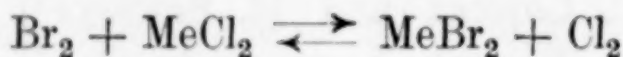
Es war nun von besonderem Interesse, auch Gleichgewichte der Halogenverdrängung



zu untersuchen, um unter anderem auch etwas über die Konstitution der Halogenionen in Salzschnmelzen zu erfahren.

In der Literatur liegen kaum Angaben über Untersuchungen von Chlor-Bromgleichgewichten mit Metallchloriden und Metallbromiden vor. Nur bei E. J. SALSTROM und J. H. HILDEBRAND<sup>3)</sup> findet sich ein Hinweis, daß Br<sub>2</sub> aus Mischungen von PbCl<sub>2</sub> und PbBr<sub>2</sub>, in denen der Molenbruch von PbCl<sub>2</sub> wenigstens 0,6 ist, bei 500° C merklich Cl<sub>2</sub> in Freiheit zu setzen beginnt.

Bezeichnen wir mit  $a$  die Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer, so muß für eine bestimmte Temperatur  $T$  entsprechend der Reaktionsgleichung



gelten:

$$\frac{a_{\text{MeBr}_2}}{a_{\text{MeCl}_2}} \cdot \frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Br}_2}} = \frac{a_{\text{MeBr}_2}}{a_{\text{MeCl}_2}} \cdot \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{Br}_2}} = K,$$

da die Aktivitäten von Cl<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub> bei Drucken bis zu 1 Atm. gleich den Partialdrucken gesetzt werden können. Für die Gasphase interessiert also nur das Verhältnis  $\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{Br}_2}}$ .

Vom Standpunkt der Phasenregel ergeben sich bei drei Komponenten (Me, Cl<sub>2</sub> und Br<sub>2</sub>) und zwei Phasen (homogene Schmelze und Gasphase) drei Freiheiten. Wir können also über  $T$ , weiter den

<sup>1)</sup> Literatur in K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chemie 4, 584.

<sup>2)</sup> F. KÖRBER u. W. OELSEN, Z. Elektrochem. 38 (1932), 557 und Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut f. Eisenforschung Düsseldorf, Abhandlung 205 und 210 (1932).

<sup>3)</sup> R. J. SALSTROM u. J. H. HILDEBRAND, Journ. Amer. chem. Soc. 52 (1930), 4646.



gesamten Druck  $p$  und die Zusammensetzung der Schmelze verfügen, dann liegt auch die Zusammensetzung der Gasphase fest.

Zunächst wurden qualitative Versuche vorgenommen. Über geschmolzenes reines  $\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{MnCl}_2$  wurde längere Zeit Stickstoff übergeleitet, der vorher eine Waschflasche mit flüssigem Brom passiert hatte, wo er sich mit Bromdampf aufsättigte. In allen Fällen ließ sich alsdann Brom in den Salzschnmelzen qualitativ nachweisen, es mußte also Chlor durch Brom aus der Salzschnmelze in Freiheit gesetzt worden sein.

### Apparatur und Arbeitsweise

Die Anwendung eines indifferenten Gases zur Verdünnung erwies sich als zweckmäßig. Als indifferentes Gas wurde Stickstoff verwendet, der durch Überleiten über erhitztes Kupfer von Sauerstoff befreit und durch konzentrierte Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet wurde.

Der Stickstoff gelangte dann an einen Dreiweghahn. Von diesem konnte er entweder durch ein mit flüssigem Brom gefülltes Gefäß oder durch ein parallel geschaltetes Glasrohr zu einem zweiten Dreiweghahn strömen. Der zweite Dreiweghahn war mittels Glasschliffs mit einer Glaskappe verbunden, die auf das eine Ende des elektrisch geheizten Reaktionsrohres aufgesetzt war. Auch das andere Ende des Reaktionsrohres wurde in derselben Weise von einer Glaskappe umschlossen. Die Abdichtung der Kappen geschah durch Gummiringe bzw. durch Marineleim. Daß durch den Angriff des Halogens auf den Gummi die Resultate etwa gefälscht sein könnten, war nicht zu befürchten, da die Angriffsflächen sehr klein waren und die Kappen ein ziemliches Stück über das Reaktionsrohr reichten, wodurch das Gas an diesen Stellen stagnierte.

Nach Passieren des Reaktionsrohres gelangte das Gas zu einem weiteren Dreiweghahn und konnte von hier entweder zwecks Vernichtung in verdünnte Natronlauge geleitet werden, oder es strömte weiter in ein mittels Glasschliffs angesetztes Absorptionsgefäß, das mit wäßriger schwefliger Säure gefüllt war, die Brom und Chlor zurückhielt. Zwecks ungefährrer Ermittlung der Strömungsgeschwindigkeit wurde der Stickstoff schließlich noch in einem umgekehrten, mit Wasser gefüllten Meßkolben von  $500\text{ cm}^3$  aufgefangen.

Der verwendete Ofen war ein elektrisch geheizter Nickelchromdrahtofen von 60 cm Länge, der in der Mitte eine auf etwa  $2^\circ$  konstante Temperaturzone von 18 cm aufwies.

Das Reaktionsrohr bestand aus Pythagorasmasse und hatte einen inneren Durchmesser von 20 mm. Seine beiden Enden wurden mit Bleirohr umwickelt, durch welches zur Kühlung Wasser hindurchgeschickt wurde.

Um die Strömungsgeschwindigkeit der Gase in den Zonen variabler Temperatur zu erhöhen, wurden die Enden des Reaktionsrohres durch kapillar durchbohrte Füllrohre aus hart gebranntem Porzellan ausgefüllt.

Die Salzschnmelzen befanden sich in drei Schiffchen in der Mitte des Ofens. Um möglichst viel Schmelze in die Schiffchen zu bekommen, wurde folgendermaßen verfahren. Die für die Schmelzen berechneten Mengen der reinen Salze wurden genau abgewogen und gut vermischt, die Salzmischung in die Schiffchen

gefüllt und in einer Stickstoffatmosphäre vorsichtig zum Schmelzen gebracht. Nach dem Abkühlen im Stickstoffstrom wurde nochmals frische Substanz aufgefüllt und zum Schmelzen gebracht. Die durch die Reaktionen während des Versuches verursachte Veränderung der Zusammensetzung der Schmelze war auf diese Weise gering und lag, wie durch Stichproben festgestellt wurde, innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches. Wo auf Grund besonderer Versuchsbedingungen eine stärkere Veränderung zu erwarten war, wurden die Salzschnmelze nach dem Versuch analysiert und die Werte für die molprozentische Zusammensetzung korrigiert.

Ein Auftreten von Salzkondensaten in der Abkühlungszone war in keinem Falle zu beobachten.

Zur Temperaturmessung diente ein Pt-PtRh-Thermoelement, das mit dem Schwefelsiedepunkt  $444^{\circ}\text{C}$  und dem Kochsalzschnmelzpunkt  $801^{\circ}\text{C}$  geeicht war. Bei allen Versuchen befand sich dasselbe außerhalb des Reaktionsrohres in der Ofenmitte.

Beim Arbeiten von der Bromseite wurde wie folgt verfahren: Der Ofen wurde zunächst mit Stickstoff ausgespült und auf die gewünschte Temperatur geheizt. Dann wurde mit  $\text{Br}_2$  beladener  $\text{N}_2$  hindurchgeschickt. Das flüssiges  $\text{Br}_2$  enthaltende Gefäß war von Eis oder Wasser bestimmter Temperatur umgeben. Auf diese Weise konnte die Aufsättigung des Stickstoffs mit Bromdampf nach Belieben variiert werden. Nach Einstellung des stationären Zustandes im Ofen ließ man das  $\text{N}_2\text{-Cl}_2\text{-Br}_2$ -Gemisch in das mit schwefliger Säure gefüllte Absorptionsgefäß strömen, wo Chlor und Brom zu Chlorwasserstoff bzw. Bromwasserstoff reduziert wurden.

Beim Arbeiten von der Chlorseite wurde wie folgt verfahren: Eine Flasche von  $2\frac{1}{2}$  Liter Inhalt wurde mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung führte ein Tropftrichter, durch die andere ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, an welches ein einfacher Glashahn und ein Dreiweghahn nacheinander durch Gummischlauch angeschlossen wurden. Der Dreiweghahn stand einerseits mit einem Quecksilbermanometer zur ungefähren Druckschätzung und andererseits mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung. Nachdem das Gefäß evakuiert war, wurde die Verbindung mit der Pumpe gelöst, die Flasche mit Stickstoff gefüllt, nochmals evakuiert, um die Luft so weit wie möglich zu entfernen, und nunmehr das Gefäß je nach den gewünschten Versuchsbedingungen zu  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{20}$  Atm. mit Chlor, zum restlichen Teil mit Stickstoff gefüllt. Das Stickstoff-Chlorgemisch konnte durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure mittels des Tropftrichters aus der Flasche verdrängt werden.

Das reine Chlor war einer Bombe entnommen und zur bequemen Hantierung erst in ein Vorratsgefäß mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Sperrflüssigkeit übergeführt worden.

Die Reinheit des Chlors wurde auf folgende Weise bestimmt: Das Gas wurde in einen mit Natronlauge gefüllten, vorher gewogenen Absorptionsapparat geleitet, der oben in ein in Kubikzentimeter geteiltes enges Meßrohr auslief. Die nicht absorbierten Verunreinigungen konnte man so direkt volumetrisch ablesen, während die Gesamtgasmenge durch die Gewichtszunahme des Apparates bestimmt wurde. So konnte festgestellt werden, daß die Verunreinigung nicht mehr als  $0,1^{\circ}_{00}$  betrug.



### Analytisches

Die Lösung von  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , welche  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  absorbiert hatte, wurde nach dem Versuch mit einer Mischung von  $\text{NaOH}$  (etwa 2 n) und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%) erhitzt, um  $\text{HCl}$  und  $\text{HBr}$  in  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaBr}$  zu verwandeln und die überschüssige schweflige Säure in Schwefelsäure bzw. Natriumsulfat überzuführen; der Überschuß von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde durch Kochen zerstört und auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.

Mit 20 cm<sup>3</sup> dieser Lösung wurde die Summe Chlor + Brom durch Titration mit n/10-Silbernitratlösung und Kaliumchromat als Indikator ermittelt.

Um das  $\text{Br}_2$  allein zu bestimmen, wurde die Methode von K. ENGEL<sup>1)</sup> angewandt. 50 cm<sup>3</sup> der Analysenflüssigkeit wurden in einer Waschflasche mit Salpetersäure und Methylorange neutralisiert, etwa 3 g Ammoniumpersulfat zugegeben und das in Freiheit gesetzte Brom bei etwa 85° mittels hindurchgesaugter Luft in ein Absorptionsgefäß mit KJ-Lösung getrieben; das Absorptionsgefäß war mittels Glasschliff angesetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit n/10-Natriumthiosulfatlösung titriert. Auf diese Weise konnte das Brom mit einer Genauigkeit von etwa 0,3% ermittelt werden.

In der Lösung, aus welcher das Brom so gut wie völlig ausgetrieben war, wurde zur Kontrolle das Chlor mit Silbernitratlösung gefällt, der Niederschlag durch ein Asbestfilterrohr filtriert, bei 130° C getrocknet und gewogen. Um festzustellen, ob der Niederschlag noch etwas Bromsilber enthielt, wurde über demselben anfangs unter mäßigem Erwärmen, dann unter Erhitzen bis zum Schmelzpunkt bis zur Gewichtskonstanz Chlor übergeleitet. Nur in einigen wenigen Fällen waren noch geringe Mengen Brom zurückgeblieben.

### Versuchsergebnisse

#### AgCl–AgBr

AgCl wurde durch Fällung einer Silbernitratlösung mit Salzsäure, AgBr durch Fällung einer Silbernitratlösung mit KBr in einer Reinheit von 99,8% hergestellt.

Nur bei der Mischung von 50 Mol.-% AgCl und 50 Mol.-% AgBr und 594° C wurde von der Bromseite und der Chlorseite gearbeitet, die weiteren Untersuchungen wurden auf die Chlorseite beschränkt.

Für jede Mischung wurden in den meisten Fällen Parallelversuche angestellt, wobei eine und dieselbe Füllung in den Schiffchen verblieb.

In Tabelle 1 sind die Celsiustemperaturen, die Strömungsgeschwindigkeit (nicht reduzierter Stickstoff), die aus 50 cm<sup>3</sup> Analysenlösung erhaltenen Milligramm AgCl, die hieraus berechneten Milliäquivalente  $\text{Cl}_2$ , die durch Titration von 20 cm<sup>3</sup> Analysenlösung mit Silbernitrat ermittelte Summe der Milliäquivalente  $\text{Cl}_2 + \text{Br}_2$ , berechnet auf 50 cm<sup>3</sup> Analysenlösung, die sich als Differenz aus Spalte 5

<sup>1)</sup> K. ENGEL, Compt. rend. 118 (1894), 1263.

und 4 ergebenden Milliäquivalente  $\text{Br}_2$ , sowie das Verhältnis  $\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$  für die verschiedenen Mischungen verzeichnet.

Tabelle 1

AgCl–AgBr

Temp. °C	Ström.- geschw. cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /Min.	mg AgCl	Milli- äqui- valent Cl <sub>2</sub>	Milli- äqui- valent Cl <sub>2</sub> +Br <sub>2</sub>	Milli- äqui- valent Br <sub>2</sub>	$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$	Zusammen- setzung der Schmelze	
594	4,2	44,4	0,310	0,883	0,573	1,9	50 Mol-% AgBr	Chlorseite
594	2,8	42,8	0,299	0,870	0,571	1,9	50 „ AgCl	„
594	2,1	45,2	0,315	0,883	0,568	1,8		„
594	1,85	61,4	0,428	1,358	0,930	2,2		Bromseite
594	2,8	81,0	0,565	1,050	0,485	0,9	25 Mol-% AgBr	Chlorseite
594	2,0	59,4	0,415	0,883	0,468	1,1	75 „ AgCl	„
594	3,5	25,1	0,175	0,823	0,648	3,7	60 „ AgBr	„
594	2,4	23,6	0,165	0,790	0,625	3,8	40 „ AgCl	„
594	3,9	16,0	0,112	0,947	0,835	7,45	75 „ AgBr	„
							25 „ AgCl	„
804	3,3	54,4	0,380	0,910	0,530	1,4	50 „ AgBr	„
804	2,3	57,4	0,400	0,910	0,510	1,3	50 „ AgCl	„
804	4,0	28,4	0,198	0,848	0,650	3,3	75 „ AgBr	„
804	2,4	32,2	0,225	0,940	0,715	3,2	25 „ AgCl	„

Zunächst erkennt man aus allen Versuchen der Tabelle 1, daß bei den verwendeten Strömungsgeschwindigkeiten die gefundenen

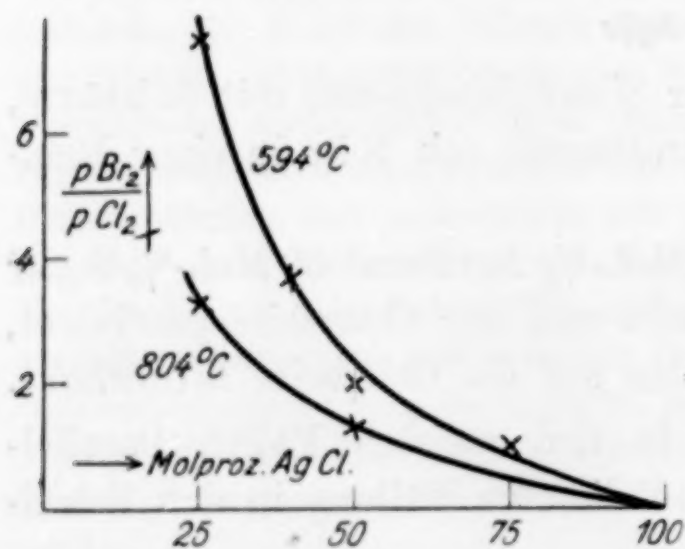


Fig. 1. AgCl–AgBr

Werte von  $\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$  von der Strömungsgeschwindigkeit praktisch unabhängig sind. Weiter ergibt sich aus dem Versuch bei 594° C und 50 Mol.-% AgCl bzw. 50 Mol.-% AgBr, daß das Gleichgewicht praktisch von beiden Seiten erreichbar ist.

In Fig. 1 sind nun die Mol.-% AgCl als Abszissen und als Ordinaten

$$\frac{a_{\text{Br}_2}}{a_{\text{Cl}_2}} = \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} = \frac{\text{Millimole Br}_2}{\text{Millimole Cl}_2} = \frac{\text{Milliäquivalente Br}_2}{\text{Milliäquivalente Cl}_2}$$

aufgetragen. Wie aus der Gleichung:

$$\frac{a_{\text{Br}_2}}{a_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{a_{\text{AgCl}}^2}{a_{\text{AgBr}}^2} = K_a$$

ersichtlich ist, wird für reines AgCl, d. h.  $a_{\text{AgCl}} = 1$  und  $a_{\text{AgBr}} = 0$



der Quotient  $\frac{a_{\text{AgCl}}^2}{a_{\text{AgBr}}^2} = \infty$ , und daher muß für endliches  $K_a$  die Größe  $\frac{a_{\text{Br}_2}}{a_{\text{Cl}_2}} = 0$  werden. Andererseits muß für reines AgBr wegen  $\frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{AgBr}}} = \frac{0}{1^2} = 0$  der Quotient  $\frac{a_{\text{Br}_2}}{a_{\text{Cl}_2}} = \infty$  werden. Der Charakter der Kurven von Fig. 1 ist also der zu erwartende.

Wir können nun weiter versuchen, den Aktivitätsquotienten  $K_a$  der Gleichgewichtsmischung zu bilden. Zu diesem Zweck wollen wir annehmen, daß die Schmelze von AgCl und AgBr eine ideale Lösung im Sinne von LEWIS<sup>1)</sup> sei. Es würden dann die Aktivitäten von AgCl und AgBr gleich ihren Molenbrüchen sein. Dann würde sich ergeben:

$$\frac{a_{\text{Br}_2}}{a_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{a_{\text{AgCl}}^2}{a_{\text{AgBr}}^2} = \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left( \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}} \right)^2 = K_a.$$

Man bekommt jedoch dann ganz und gar keine Konstanz von  $K_a$ , die doch thermodynamisch gefordert werden muß (vgl. Tabelle 2 unter  $K_a'$ ).

Tabelle 2  
AgCl–AgBr

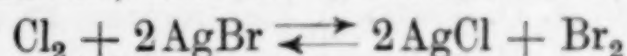
$^{\circ}\text{C}$	$N_{\text{AgCl}}$	$N_{\text{AgBr}}$	$\frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}}$	$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$	$K_a' = \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left( \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}} \right)^2$	$K_a = \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left( \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}} \right)$
594	0,75	0,25	3	1,0	9,0	3,0
	0,50	0,50	1	2,0	2,0	2,0
	0,40	0,60	$\frac{2}{3}$	3,7	1,7	2,5
	0,25	0,75	$\frac{1}{3}$	7,5	0,8	2,5
						Mittel 2,5
804	0,50	0,50	1	1,3	1,3	1,3
	0,25	0,75	$\frac{1}{3}$	3,3	0,4	1,1
						Mittel 1,2

Wohl aber bekommt man für beide Versuchstemperaturen eine ganz gute Konstanz, wenn man den Ausdruck

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left( \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}} \right) = K_a.$$

bildet.

Es fragt sich nun, wie dieser Befund zu deuten ist. Man wird wohl annehmen müssen, daß die Reaktion nicht nach



zu formulieren ist, sondern nach



<sup>1)</sup> Vgl. K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chemie 4, 471.

Der Aktivitätsquotient für das Gleichgewicht wird dann lauten:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{a_{\text{Ag}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Ag}_2\text{Br}_2}} = K_a.$$

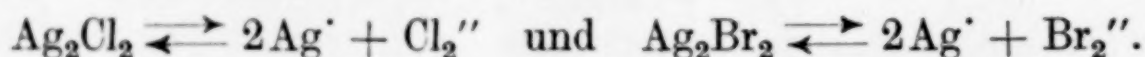
Nehmen wir weiter an, daß alles Chlor- und Bromsilber in Doppelmolekülen vorliegt und daß sie eine ideale Lösung bilden, so würde folgen:

$$\frac{a_{\text{Ag}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Ag}_2\text{Br}_2}} = \frac{N_{\text{Ag}_2\text{Cl}_2}}{N_{\text{Ag}_2\text{Br}_2}} = \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}},$$

da der Molenbruchquotient der gleiche ist, ob man mit doppelten oder einfachen Molekülen rechnet. Somit wird endlich:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}} = K_a,$$

was tatsächlich, wie Tabelle 2 lehrt, gut konstant ist. Nun ist es schon wegen der ausgezeichneten Leitfähigkeit der Schmelzen von AgCl und AgBr unwahrscheinlich, daß diese Schmelzen hauptsächlich aus  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$ - und  $\text{Ag}_2\text{Br}_2$ -Molekülen bestehen. Diese werden vielmehr praktisch fast völlig dissoziiert sein nach:



Die Einatomigkeit der Ag-Ionen geht mit Wahrscheinlichkeit aus der Gefrierpunktserniedrigung hervor, welche wenig AgCl in der Schmelze von KCl hervorruft.<sup>1)</sup> Ein fremdes Mol soll in 1000 g KCl nach der Theorie eine Gefrierpunktserniedrigung von 25,3° C geben, und ein Mol AgCl gibt 26° C. Das  $\text{Cl}_2''$  ist im KCl wirkungslos<sup>2)</sup>, und 1 Mol  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$  liefert 2Ag', d. h. man bekommt auf 1 Mol AgCl gerechnet die normale Gefrierpunktserniedrigung von einem Ag', also nahe 25° C.

Im Dampf von AgCl bei 1056—1268° C sind nur einfache Moleküle vorhanden. Dies folgt daraus, daß aus den direkten Dampfdruckmessungen des AgCl von v. WARTENBERG und BOSSE<sup>3)</sup>, sowie aus solchen Messungen von K. JELLINEK und K. HASS<sup>4)</sup> nach der Mitführungsmethode unter Zugrundelegung des einfachen Molekulargewichtes dieselben Werte der Dampfdrucke sich ergeben.

<sup>1)</sup> Vgl. K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chemie 4, 579.

<sup>2)</sup> Auch KCl ist praktisch völlig in  $2\text{K}'$  und  $\text{Cl}_2''$  gespalten, vgl. weiter unten.

<sup>3)</sup> v. WARTENBERG u. O. BOSSE, Z. Elektrochem. 28 (1922), 384.

<sup>4)</sup> K. JELLINEK u. K. HASS fanden die Werte:

$t^\circ \text{C}$	$p_{\text{AgCl}}$ (mm Hg)	$t^\circ \text{C}$	$p_{\text{AgCl}}$ (mm Hg)
1056	10,0	1233	57,6
1154	27,9	1268	78,9



Das einfache Molgewicht ist auch für AgBr-Dampf zwischen 1000 und 1200° C nach Messungen von K. JELLINEK und A. RUDAT<sup>1)</sup> wahrscheinlich. Über Partialdrucke von Gemischen aus AgCl, AgBr liegen leider noch keine Messungen vor.

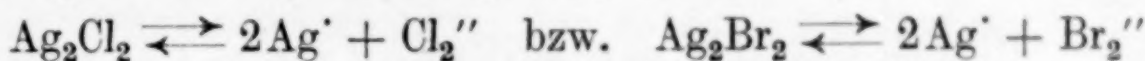
Durch unseren obigen Befund ist also wahrscheinlich gemacht, daß sich geschmolzene Mischungen von AgCl und AgBr wie ideale Lösungen verhalten, die aus Mischungen von Ag' und Cl<sub>2</sub>'', sowie Br<sub>2</sub>'' bestehen. Wir können unsere Reaktion also auch formulieren:



oder thermodynamisch:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{a_{\text{Cl}_2''}}{a_{\text{Br}_2''}} = K_a'' \quad (1)$$

Wegen des Dissoziationsgleichgewichtes:



muß aber auch gelten:

$$K_1 a_{\text{Ag}_2\text{Cl}_2} = a_{\text{Ag}'}^2 \cdot a_{\text{Cl}_2''} \quad \text{und} \quad K_2 a_{\text{Ag}_2\text{Br}_2} = a_{\text{Ag}'}^2 \cdot a_{\text{Br}_2''}$$

und für dieselbe Schmelze:

$$\frac{a_{\text{Cl}_2''}}{a_{\text{Br}_2''}} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{a_{\text{Ag}_2\text{Cl}_2}}{a_{\text{Ag}_2\text{Br}_2}} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}}.$$

Setzen wir dies in (1) ein, so wird wieder:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}} = K_a.$$

Wenn wir nun annehmen, daß für die wenigen Moleküle Ag<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Ag<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> der Quotient der Aktivitäten  $\frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}}$  ist, muß auch der Quotient der Aktivitäten von Cl<sub>2</sub>'' und Br<sub>2</sub>'' diesem Molenbruchquotienten proportional gehen. Plausibler wird es sein, umgekehrt zuerst anzunehmen, daß die Cl<sub>2</sub>'' und Br<sub>2</sub>'' in der Ag-Ionenschmelze eine ideale Lösung bilden, und sich daher ihre Aktivitäten wie  $\frac{N_{\text{AgCl}}}{N_{\text{AgBr}}}$  verhalten, und daß dann auch der Quotient der wenigen undissoziierten Moleküle Ag<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Ag<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> obigem Molenbruchquotienten proportional geht.

Wenn wir also annehmen, daß die Schmelzen von AgCl und AgBr eine ideale Lösung sind, so können wir auch leicht die Wärmetönung der Reaktion:



<sup>1)</sup> K. JELLINEK u. A. RUDAT, Z. phys. Chem. 143 (1929), 61.

berechnen. Für ideale Mischungen, die beim Vermischen der reinen Komponenten keine Mischungswärmen zeigen, ist die Wärmetönung  $\Delta W$  von der Zusammensetzung der Mischung unabhängig. Es gilt dann einfach<sup>1)</sup>:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta W}{R T^2}.$$

Für kleinere Temperaturintervalle, wo  $\Delta W$  konstant gesetzt werden kann, ist dann:

$$\log K_{a,1} - \log K_{a,2} = -\frac{\Delta W}{4,57} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right].$$

Es wird somit:

$$\log 2,5 - \log 1,2 = -\frac{\Delta W}{4,57} \left[ \frac{1}{867} - \frac{1}{1077} \right]$$

und daher

$$\Delta W = -6570 \text{ cal.}$$

Es würden also, wenn 1 Mol  $\text{Cl}_2$  1 Mol  $\text{Br}_2$  aus der Schmelze verdrängt, 6570 cal von dem reagierenden System nach außen gegeben werden. Zu derselben Wärmetönung müßte dann der folgende Vorgang führen. Man zerlegt 1 Mol  $\text{Ag}_2\text{Br}_2$  in 2 Ag und  $\text{Br}_2$  (gasförmig) und vereinigt 2 Ag mit  $\text{Cl}_2$  zu  $\text{Ag}_2\text{Cl}_2$ . Setzt man hierfür die Werte ein, welche bei Zimmertemperatur kalorimetrisch bestimmt wurden, so wird dies<sup>2)</sup>  $+48200 + 6900$  (Verdampfungswärme von 1 Mol  $\text{Br}_2$ ) minus  $2 \cdot 30500 \text{ cal} = \Delta W = -5900 \text{ cal}$ . Die Übereinstimmung ist also ausreichend.

#### KCl-KBr

Zur Untersuchung gelangten analysenreine Präparate von SCHERING-KAHLBAUM.

Anfangs bestanden Schwierigkeiten bezüglich der Auswahl geeigneten Schiffchenmaterials. Bei Verwendung der bisher benutzten Schiffchen aus Pythagorasmasse besaß die Schmelze die Eigenschaft, bei der langen Dauer der Versuche langsam über den Schiffchenrand hinweg nach außen zu kriechen. Durch Anwendung von glasierten Porzellanschiffchen wurde dieser Übelstand beseitigt.

Um die absoluten Zahlen von  $\text{Br}_2$  und  $\text{Cl}_2$  bei der Analyse zu vergrößern (das Verhältnis  $\text{Br}_2$  zu  $\text{Cl}_2$  bleibt konstant), wurde die Temperatur des Brombades auf etwa  $15\text{--}20^\circ \text{C}$  gehalten, und beim Arbeiten von der Chlorseite wurde dem Stickstoff etwa  $\frac{1}{8} \text{ Atm.}$

<sup>1)</sup> Vgl. K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chemie 4, 543.

<sup>2)</sup> Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN's Tabellen, 5. Aufl.



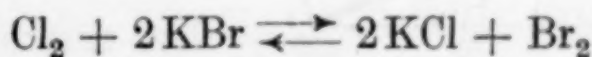
Chlor beigemischt. Allerdings änderten sich hierdurch, vor allem bei den Mischungen mit wenig KBr und wenig KCl, die Zusammensetzungen der Schmelzen. Dieselben wurden daher nach Beendigung des Versuches ermittelt und das Verhältnis  $\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$  für den Mittelwert zwischen der Ausgangsmischung und der Endmischung eingetragen.

Tabelle 3  
KCl-KBr

Temp. °C	Strömungs- geschwindigk. cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /Min.	mg AgCl	Milliäqui- valent Cl <sub>2</sub>	Milliäquival. Cl <sub>2</sub> + Br <sub>2</sub>	Milliäqui- valent Br <sub>2</sub>	$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$	Zusammen- setzung der Schmelze vor dem Versuch	Zusammen- setzung der Schmelze nach dem Versuch	
804	1,7	179,2	1,250	4,500	3,250	2,6	20 Mol-% KBr 80 „ KCl	28,7 Mol-% KBr 71,3 „ KCl	Bromseite
804	1,7	78,4	0,547	1,477	0,930	1,7	20 „ KBr 80 „ KCl	16 „ KBr 84 „ KCl	Chlorseite
804	1,8	78,6	0,548	3,658	3,110	5,7	50 „ KBr 50 „ KCl	—	Bromseite
804	3,2	23,6	0,165	0,975	0,810	4,9	50 „ KBr 50 „ KCl	—	Chlorseite
804	1,8	32,8	0,229	2,720	2,491	10,9	75 „ KBr 25 „ KCl	76,9 Mol-% KBr 23,1 „ KCl	Bromseite
804	2,1	18,2	0,127	2,119	1,992	15,7	75 „ KBr 25 „ KCl	72,2 „ KBr 27,8 „ KCl	Chlorseite
905	2,0	74,4	0,519	3,073	2,554	4,9	50 „ KBr 50 „ KCl	—	Bromseite
905	2,3	229,3	1,600	4,301	2,701	1,7	25 „ KBr 75 „ KCl	29,5 „ KBr 70,5 „ KCl	Bromseite

Bei 804° C wurden alle Versuche von der Brom- und der Chlorseite gemacht. Man erkennt, daß man von den Gleichgewichten nicht mehr weit entfernt ist. Bei 900° C ist die Reaktionsgeschwindigkeit noch größer, so daß wir uns mit der Bromseite begnügten. Die Daten sind in Fig. 2 (S. 348) veranschaulicht (vgl. Tabelle 4 S. 348).

Bildet man wieder nach der Reaktion:



unter der Annahme von idealen Schmelzen den Gleichgewichtsaktivitätsquotienten der völlig unausgeglichene Experimentaldaten, d. h. also:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left( \frac{a_{\text{KCl}}}{a_{\text{KBr}}} \right)^2 = \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left( \frac{N_{\text{KCl}}}{N_{\text{KBr}}} \right)^2 = K_a,$$

so bekommt man Zahlen für  $K_a$ , welche um etwa das 20fache variieren. Bildet man dagegen den Quotienten:

Tabelle 4  
KCl-KBr

° C	$N_{\text{KCl}}$	$N_{\text{KBr}}$	$\frac{N_{\text{KCl}}}{N_{\text{KBr}}}$	$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$	$K_a = \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left(\frac{N_{\text{KCl}}}{N_{\text{KBr}}}\right)^2$	$K_a' = \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{N_{\text{KCl}}}{N_{\text{KBr}}}$
804	0,756	0,244	3,1	2,6	25,0	8,06
	0,82	0,18	4,55	1,7	35,2	7,74
	0,50	0,50	1,0	5,7	5,7	5,70
	0,50	0,50	1,0	4,9	4,9	4,90
	0,24	0,76	0,32	10,9	1,1	3,49
	0,264	0,736	0,36	15,7	1,9	5,65
						Mittel 5,92
905	0,50	0,50	1,0	4,9	4,9	4,90
	0,727	0,273	2,7	1,7	12,4	4,60
						Mittel 4,75

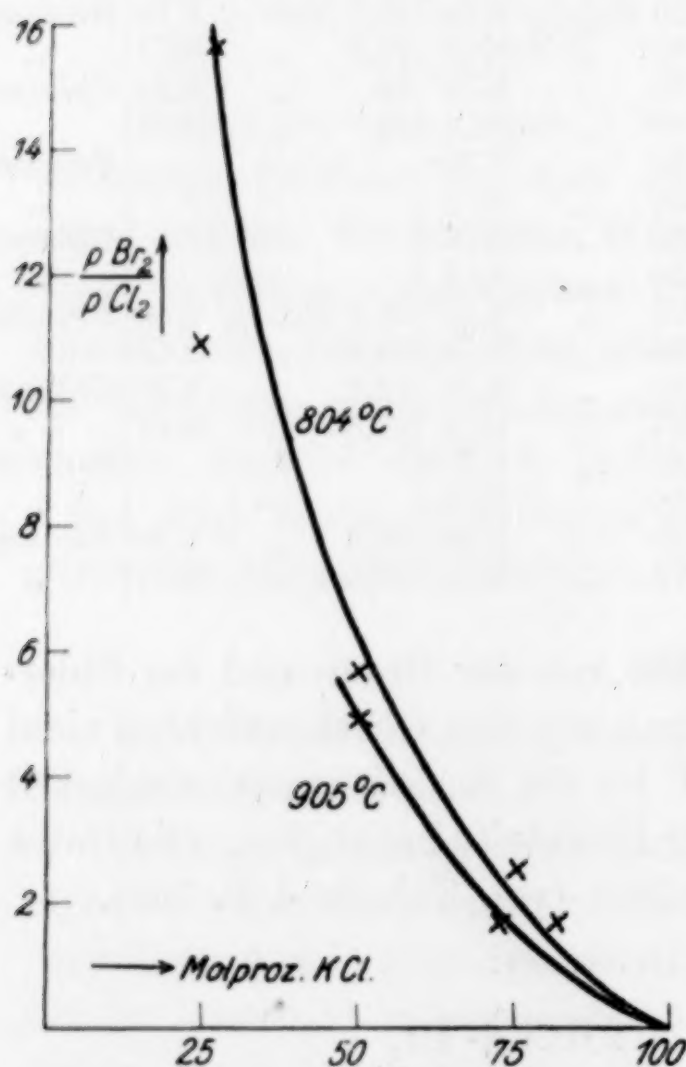
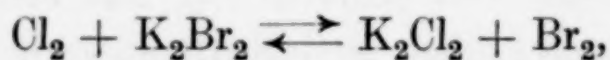


Fig. 2. KCl-KBr

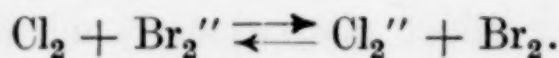
$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{N_{\text{KCl}}}{N_{\text{KBr}}} = K_a',$$

so erhält man Zahlen, die vom Mittel 5,92 nur mehr um etwa  $\pm 30\%$  abweichen. Würde man die Zahlen ausgleichen, so würde die Konstanz erheblich besser sein.

Es kann somit wieder keinem Zweifel unterliegen, daß ganz analog wie beim AgCl, AgBr auch hier die Reaktion zu formulieren ist:



oder besser:



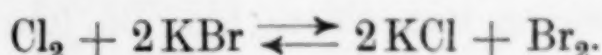
Der Quotient der Aktivitäten der wenigen undissoziierten Moleküle von  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Br}_2$  oder der

vielen Ionen  $\text{Cl}_2''$  und  $\text{Br}_2''$  wird proportional gehen dem Quotienten der Molenbrüche von KCl und KBr. Daß die K-Ionen einatomig sind, geht wieder aus den Gefrierpunktserniedrigungen verdünnter Salzschnmelzen hervor, in denen Kaliumsalze gelöst sind.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chemie 4, 574.



Die Partialdrucke über Schmelzen von KCl und KBr sind von K. JELLINEK und H. HINTZ bei 1250° C gemessen worden.<sup>1)</sup> Diese Schmelzen befolgen nahezu das RAOULT'sche Gesetz der Partialdrucke, die Schmelzen sind also nahezu ideal und in Dämpfen sind praktisch nur einfache Mole vorhanden. Es könnte auf den ersten Blick scheinen, daß zwischen diesem Befund der Partialdrucke und den vorliegenden Gleichgewichtsmessungen ein Widerspruch besteht. Denken wir uns unsere Reaktion in der Dampfphase sich abspielend



Alle vier Dämpfe sind ideale, die Molekularformeln von KCl und KBr einfache. Es muß dann gelten:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left( \frac{p_{\text{KCl}}}{p_{\text{KBr}}} \right)^2 = K. \quad (3)$$

Nun ist aber wegen Gültigkeit des RAOULT'schen Gesetzes:

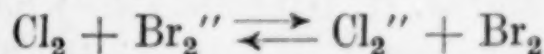
$$p_{\text{KCl}} = N_1 \cdot p_{\text{KCl}, r} \quad \text{und} \quad p_{\text{KBr}} = N_2 \cdot p_{\text{KBr}, r},$$

wo  $N_1$  und  $N_2$  die Molenbrüche von KCl und KBr in den Schmelzen, und  $p_{\text{KCl}, r}$  und  $p_{\text{KBr}, r}$  die Dampfdrucke der reinen Salze bei der Versuchstemperatur sind. Somit wird aus Gleichung (3)

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \left( \frac{N_1}{N_2} \right)^2 = K \cdot \left( \frac{p_{\text{KBr}, r}}{p_{\text{KCl}, r}} \right)^2 = K'.$$

Es müßte also das Produkt von  $\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$  mit dem Quadrat von  $\frac{N_1}{N_2}$  und nicht mit der ersten Potenz von  $\frac{N_1}{N_2}$  konstant sein. Der Widerspruch löst sich, wenn man bedenkt, daß die Gleichgewichtsmessungen bei 800—900° C, die Partialdruckmessungen bei 1250° C durchgeführt wurden. Über die Partialdrucke von KCl, KBr-Schmelzen bei 800 bis 900° C ist nichts bekannt. Es können sehr wohl bei den tieferen Gleichgewichtstemperaturen Moleküle  $\text{K}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Br}_2$  bzw. Ionen  $\text{Cl}_2''$  und  $\text{Br}_2''$  bestehen, die bei den wesentlich höheren Temperaturen in einfache Moleküle bzw. Ionen zerfallen sind.

Um den Temperaturkoeffizienten der Reaktion:



wenigstens in ungefährrer Weise zu ermitteln, müssen wir die Zahlenwerte von Tabelle 4 ausgleichen. Wir begnügen uns mit der Mittelwertbildung, wobei wir für 804° C den Wert  $K_a = 5,92$  und für

<sup>1)</sup> K. JELLINEK u. H. HINTZ, wird demnächst veröffentlicht.

905° C den Wert 4,75 erhalten.<sup>1)</sup> Es wird dann unter Voraussetzung idealer Schmelzen wieder:

$$\log 5,92 - \log 4,75 = - \frac{\Delta W}{4,57} \left[ \frac{1}{1077} - \frac{1}{1178} \right],$$

woraus  $\Delta W = -5480$  cal folgt. Bei Verdrängung von 1 Mol  $\text{Br}_2$  durch 1 Mol  $\text{Cl}_2$  gibt also das System 5480 cal nach außen. Nach den besten Daten von LANDOLT-BÖRNSTEIN ist die Bildungswärme von 2 KBr aus K und Br (fl.) bei Zimmertemperatur  $\Delta W = -194960$  cal, die Kondensationswärme von einem Mol  $\text{Br}_2$  (gasförmig) ist  $\Delta W = -6944$  cal, die Bildungswärme von 2 Mol KCl bei Zimmertemperatur ist 208050 cal. Somit wird  $\Delta W = -6150$  cal, was genügend mit der obigen Wärmetönung stimmt.

#### $\text{PbCl}_2\text{--PbBr}_2$

Bleichlorid wurde in einer Reinheit von 99,9% durch Umkristallisieren eines D. A. B.-Präparates aus heißem Wasser erhalten. Bleibromid wurde in einer Reinheit von 99,8% durch Fällern einer Bleinitratlösung mit Kaliumbromid erhalten.

Die Salzschnmelzen befanden sich in drei Schiffchen aus Pythagorasmasse in der Mitte des Ofens.

Bei der Mischung 50 Mol.-%  $\text{PbCl}_2$  + 50 Mol.-%  $\text{PbBr}_2$  ergab sich vor allem beim Arbeiten von der Bromseite eine ziemlich starke Abhängigkeit des Verhältnisses  $\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$  von der Strömungsgeschwindigkeit. Trägt man in einem Koordinatensystem als Abszisse die Kubikzentimeter Stickstoff pro Minute und als Ordinate  $\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$  auf, so läßt sich für die Strömungsgeschwindigkeit 0 der Wert 6,5 extrapolieren (vgl. Fig. 3).

Bei den anderen Schmelzen wurde nur von der Chlorseite gearbeitet, die Daten waren von der Strömungsgeschwindigkeit nur mehr wenig abhängig, wie Tabelle 5 zeigt.

Wie Fig. 4 zeigt, ergibt die Abhängigkeit des  $\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}}$  von der Zusammensetzung der Schmelze eine gerade Linie.

E. J. SALSTROM und J. H. HILDEBRAND<sup>2)</sup> haben die Aktivitäten von  $\text{PbBr}_2$  in geschmolzenen Gemischen mit  $\text{PbCl}_2$  bei 555° zu bestimmen gesucht. Sie haben die elektromotorische Kraft einer Kette

<sup>1)</sup> Mit dem Wert  $K_a = 6$  ist in Fig. 2 eine mittlere Kurve angedeutet.

<sup>2)</sup> E. J. SALSTROM u. J. H. HILDEBRAND, Journ. Amer. chem. Soc. **52** (1930), 4641.



Tabelle 5  
PbCl<sub>2</sub>-PbBr<sub>2</sub>. t = 594°C

Ström.- geschwin- digkeit cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /Min.	mg AgCl	Milli- äqui- valent Cl <sub>2</sub>	Milli- äqui- valent Cl <sub>2</sub> + Br <sub>2</sub>	Milli- äqui- valent Br <sub>2</sub>	$\frac{p_{Br_2}}{p_{Cl_2}}$	Zusammensetzung der Schmelze	
3,8	19,0	0,133	0,665	0,532	4,0	25 Mol-% PbBr <sub>2</sub>	Chlorseite
2,8	13,0	0,091	0,490	0,399	4,4	75 „ PbCl <sub>2</sub>	„
2,1	17,3	0,121	0,599	0,478	4,0		„
3,9	33,8	0,236	1,983	1,747	7,4	50 „ PbBr <sub>2</sub>	„
3,1	34,5	0,241	1,835	1,594	6,6	50 „ PbCl <sub>2</sub>	„
2,2	28,7	0,200	1,535	1,335	6,7		„
					extrapol. 6,5		
3,7	20,2	0,141	1,532	1,391	9,9	50 „ PbBr <sub>2</sub>	Bromseite
2,9	22,4	0,156	1,358	1,202	7,7	50 „ PbCl <sub>2</sub>	„
1,9	31,5	0,220	1,780	1,560	7,1		„
					extrapol. 6,5		
4,2	13,8	0,096	1,025	0,929	9,7	75 „ PbBr <sub>2</sub>	Chlorseite
2,0	13,1	0,091	0,985	0,894	9,8	25 „ PbCl <sub>2</sub>	„

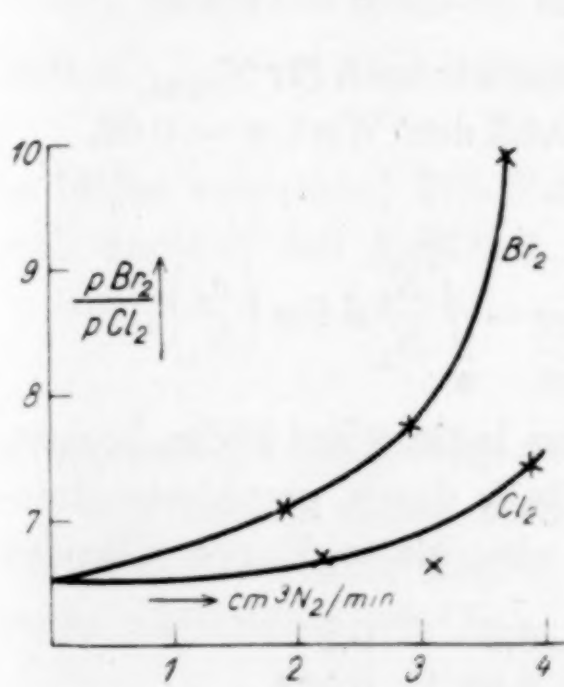


Fig. 3. 50 Mol-% PbCl<sub>2</sub>

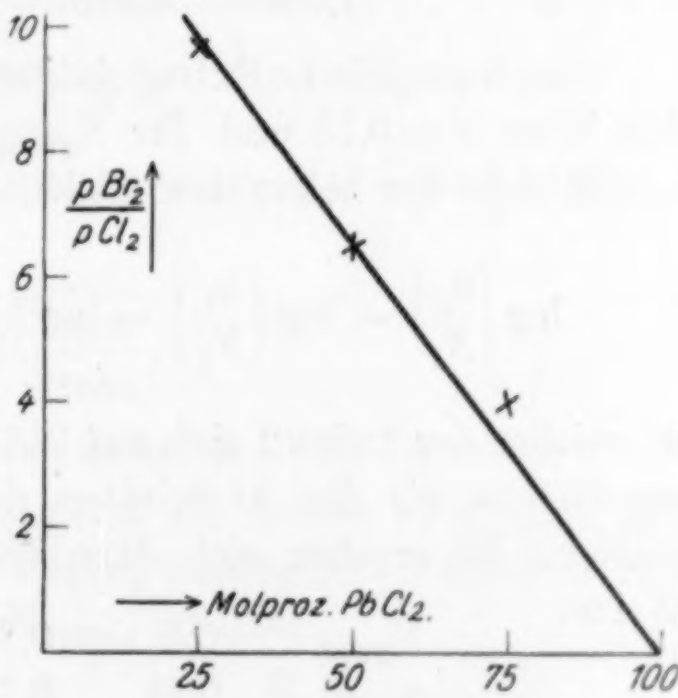


Fig. 4. PbCl<sub>2</sub>-PbBr<sub>2</sub>

Tabelle 6  
PbCl<sub>2</sub>-PbBr<sub>2</sub>

$N_{PbCl_2}$	$a_{PbCl_2}$	$N_{PbBr_2}$	$a_{PbBr_2}$	$\frac{a_{PbCl_2}}{a_{PbBr_2}}$	$\frac{p_{Br_2}}{p_{Cl_2}}$	$K_a = \frac{a_{PbCl_2} \cdot p_{Br_2}}{a_{PbBr_2} \cdot p_{Cl_2}}$	$\frac{N_{PbCl_2}}{N_{PbBr_2}}$	$K_a' = \frac{p_{Br_2} \cdot N_{PbCl_2}}{p_{Cl_2} \cdot N_{PbBr_2}}$	$\sqrt{\frac{N_{PbCl_2}}{N_{PbBr_2}}}$	$K = \sqrt{\frac{N_{PbCl_2}}{N_{PbBr_2}} \cdot \frac{p_{Br_2}}{p_{Cl_2}}}$
0,75	0,59	0,25	0,10	5,9	4,1	24,2	3	12,3	1,7	7,0
0,50	0,29	0,50	0,32	0,9	6,5	5,85	1	6,5	1	6,5
0,25	0,10	0,75	0,60	0,16	9,75	1,6	$\frac{1}{3}$	3,3	$\frac{1}{1,7}$	5,8

gemessen, die aus geschmolzenem Blei als einer Elektrode und einem von Bromgas von 1 Atm. umspülten Graphitstab als zweiter Elektrode und einer Schmelze aus reinem  $\text{PbBr}_2$  oder  $\text{PbBr}_2$  gemischt mit  $\text{PbCl}_2$  bestand. Nennen wir die elektromotorische Kraft mit reinem  $\text{PbBr}_2$   $E_0$ , die mit  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$  dagegen  $E$ , bezeichnen wir die Aktivität des reinen geschmolzenen  $\text{PbBr}_2$  mit 1, die in den gemischten Schmelzen mit  $a$ , weiter die Abnahme der freien Energie bei Überführung von einem Mol reinem geschmolzenem  $\text{PbBr}_2$  in die gemischte Schmelze mit  $\Delta F$ , so gilt:

$$\Delta F = RT \cdot \ln a = (E_0 - E) 2F \text{ bzw.}$$

$$E_0 - E = \frac{RT}{2F} \ln a = \frac{0,0001984}{2} T \log a,$$

wenn die elektromotorische Kraft in Volt gemessen wird. HILDEBRAND und SALSTROM erhielten die folgenden Daten für  $550^\circ \text{C}$ :

$N_{\text{PbBr}_2}$	1,000	0,800	0,600	0,500	0,450
$E$ (Volt)	1,0017	1,0156	1,0318	1,0415	1,0496
$a$	1,000	0,676	0,428	0,326	0,259

Durch graphische Extrapolation fanden wir noch für  $N_{\text{PbBr}_2} = 0,30$  den Wert  $a = 0,13$  und für  $N_{\text{PbBr}_2} = 0,10$  den Wert  $a = 0,02$ .

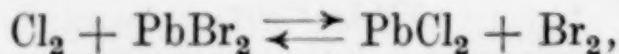
Mittels der bekannten Gleichung<sup>1)</sup>:

$$\log \left( \frac{a_1}{N_1} \right) - \log \left( \frac{a_1'}{N_1'} \right) = \log \left( \frac{a_1}{N_1} \right) = - \int_0^{N_2} \frac{N_2}{N_1} d \log \left( \frac{a_2}{N_2} \right),$$

in welcher der Index 1 sich auf  $\text{PbCl}_2$ , der Index 2 auf  $\text{PbBr}_2$  bezieht, ermittelten wir die Aktivitäten des  $\text{PbCl}_2$  durch graphische Integration. Es ergeben sich dann die in eine glatte Kurve fallenden Werte:

$N_{\text{PbBr}_2}$	0,9	0,7	0,5	0,2
$a_{\text{PbCl}_2}$	0,81	0,54	0,29	0,074

Bildet man nun aber den Aktivitätsquotienten des Gleichgewichtes der Reaktion:



d. h. den Quotienten

$$\frac{a_{\text{Br}_2}}{a_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{a_{\text{PbCl}_2}}{a_{\text{PbBr}_2}} = K_a = \frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{a_{\text{PbCl}_2}}{a_{\text{PbBr}_2}},$$

so kann man für die Aktivitäten von  $\text{Br}_2$  und  $\text{Cl}_2$  die Partialdrucke setzen (ideale Gase). Es müßte sich dann mit den Aktivitäten von

<sup>1)</sup> Vgl. K. JELLINEK, Lehrb. d. phys. Chemie 3, 546.



$\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbBr}_2$  thermodynamisch streng eine Konstante ergeben. Dies ist aber, wie Tabelle 6 lehrt, ganz und gar nicht der Fall, vielmehr variiert  $K_a$  um das 15fache. Da an der praktischen Erreichung des Gleichgewichtes kein Zweifel sein kann, müssen die elektromotorische Kraft-Messungen unrichtige Aktivitätswerte liefern. HILDEBRAND und SALSTROM haben die Reaktion der Halogenverdrängung bei ihren Messungen nicht berücksichtigt, bemerken vielmehr, daß für Schmelzen mit  $N_{\text{PbBr}_2}$  von 1,00—0,40 die Verdrängung des  $\text{Cl}_2$  durch  $\text{Br}_2$  unmerklich ist, und daß sie erst für  $N_{\text{PbBr}_2}$  kleiner als 0,4 merklich wird. Nun folgt aber aus unseren Versuchen, daß bei  $N_{\text{PbBr}_2} = 0,75$  bereits 10%  $\text{Cl}_2$  dem  $\text{Br}_2$  beigemischt sind, bei  $N_{\text{PbBr}_2} = 0,5$  bereits 15%  $\text{Cl}_2$  im Gas enthalten sind. Durch die andere Zusammensetzung der Gaselektrode und durch andere Zusammensetzung der die Gaselektrode direkt umgebenden Schmelze infolge der störenden Nebenreaktion (Konzentrationspolarisation) dürften die Zahlen von HILDEBRAND und SALSTROM entstellt sein.

Behandeln wir nun die Schmelze von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbBr}_2$  als eine ideale, so können wir den Aktivitätsquotienten:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \cdot \frac{N_{\text{PbCl}_2}}{N_{\text{PbBr}_2}} = K_a'$$

zu bilden versuchen. Wie Tabelle 6 lehrt, variiert er wie 1 : 4. Bildet man dagegen den Ausdruck:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \sqrt{\frac{N_{\text{PbCl}_2}}{N_{\text{PbBr}_2}}},$$

so variiert der Mittelwert um nicht mehr als 10%.

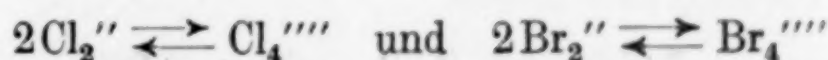
Wir können dieses Versuchsergebnis am besten so deuten, daß wir in der Schmelze  $\text{Pb}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{Pb}_2\text{Br}_4$  annehmen. Verhalten sich deren Aktivitäten wie  $N_{\text{PbCl}_2}$  zu  $N_{\text{PbBr}_2}$ , so gilt:

$$a_{\text{Cl}_4''''} = \frac{K_1 a_{\text{Pb}_2\text{Cl}_4}}{a_{\text{Pb}}^2} \quad \text{und} \quad a_{\text{Br}_4''''} = \frac{K_2 a_{\text{Pb}_2\text{Br}_4}}{a_{\text{Pb}}^2},$$

und daher:

$$\frac{a_{\text{Cl}_4''''}}{a_{\text{Br}_4''''}} = \frac{K_1}{K_2} \frac{a_{\text{Pb}_2\text{Cl}_4}}{a_{\text{Pb}_2\text{Br}_4}} = \frac{K_1}{K_2} \frac{N_{\text{PbCl}_2}}{N_{\text{PbBr}_2}}.$$

Wegen:



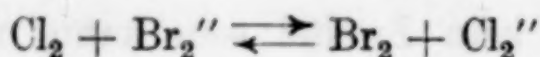
gilt dann weiter:

$$K_1' a_{\text{Cl}_4''''} = a_{\text{Cl}_2''}^2 \quad \text{und} \quad K_2' a_{\text{Br}_4''''} = a_{\text{Br}_2''}^2$$

und

$$\frac{a_{\text{Cl}_2''}}{a_{\text{Br}_2''}} = \sqrt{\frac{K_1'}{K_2'} \frac{a_{\text{Cl}_4''''}}{a_{\text{Br}_4''''}}} = K \sqrt{\frac{N_{\text{PbCl}_2}}{N_{\text{PbBr}_2}}};$$

für die Reaktion:



muß daher im Gleichgewicht der Ausdruck:

$$\frac{p_{\text{Br}_2}}{p_{\text{Cl}_2}} \sqrt{\frac{N_{\text{PbCl}_2}}{N_{\text{PbBr}_2}}}$$

konstant sein. Wir werden uns wieder  $\text{Pb}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{Pb}_2\text{Br}_4$  weitgehend in  $2\text{Pb}''$  und  $\text{Cl}_4''''$  bzw.  $\text{Br}_4''''$  dissoziiert denken. In der Pb-Ionenschmelze bilden dann  $\text{Cl}_4''''$  und  $\text{Br}_4''''$  eine ideale Schmelze. Sie sind bei  $600^\circ\text{C}$  wohl nur wenig in  $\text{Cl}_2''$  und  $\text{Br}_2''$  dissoziiert. Wenn wir zur Stütze dieses Ergebnisses Dampfdruckmessungen heranziehen wollen, so ist zunächst für reines  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbBr}_2$  bei  $770^\circ\text{C}$  von JELLINEK und GREINER<sup>1)</sup> konstatiert worden, daß einfache Molgewichte in Dampf vorliegen.<sup>2)</sup> Aus Messungen über gemischten Schmelzen von  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbBr}_2$  bei  $770^\circ\text{C}$  (JELLINEK und GREINER) lassen sich nach der Mitführungsmethode leider keine Partialdrucke bestimmen, da im gemischten Dampf scheinbar noch Verbindungen zwischen  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbBr}_2$  in unbekanntem Maße vorkommen. Die Gefrierpunktserniedrigung von etwas  $\text{PbBr}_2$  in  $\text{PbCl}_2$  [GOODWIN und KALMUS<sup>3)</sup>] ergibt sich für 1 Mol  $\text{PbBr}_2$  1,7mal so groß als die von 1 ungespaltenem Mol.  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbBr}_2$  bilden Mischkristalle. Ohne diesen Umstand würde die Gefrierpunktserniedrigung von 1 Mol  $\text{PbBr}_2$  vielleicht zweimal so groß als die von 1 ungespaltenem Mol sein. Dies würde auf 2Br'-Ionen pro 1 Mol  $\text{PbBr}_2$  hindeuten, während  $\frac{1}{2}\text{Br}_4''''$  nur eine Gefrierpunktserniedrigung von  $\frac{1}{2}$  der normalen geben sollte. Die Erklärung dieser widersprechenden Befunde wird darin zu suchen sein, daß die verdünnteste Lösung von  $\text{PbBr}_2$  in  $\text{PbCl}_2$  bei unseren Versuchen 1 Mol  $\text{PbBr}_2$  auf 3 Mole  $\text{PbCl}_2$  enthielt, während bei den Versuchen von GOODWIN und KALMUS 1 Mol  $\text{PbBr}_2$  auf etwa 110 Mole  $\text{PbCl}_2$  kommt. Durch diese starke Verdünnung des  $\text{PbBr}_2$  wird aber offenbar die Dissoziation von  $\text{Br}_4''''$  in  $4\text{Br}'$  sehr begünstigt, so daß in den sehr verdünnten Lösungen die Br'-Ionen gegenüber den  $\text{Br}_4''''$ -Ionen stark in den Vordergrund treten.

<sup>1)</sup> K. JELLINEK u. B. GREINER, Z. phys. Chem. (1933).

<sup>2)</sup> Es stimmen die nach der Mitführungsmethode ermittelten Dampfdrucke unter Zugrundelegung des einfachen Molgewichtes mit den von v. WARTENBERG u. BOSSE direkt gemessenen Dampfdrucken überein.

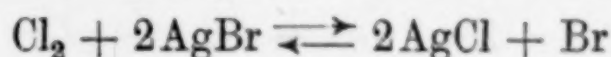
<sup>3)</sup> GOODWIN u. KALMUS, Phys. Rev. 28 (1909), 19.



Auch aus den Dampfdruckdaten von  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ -Gemischen, die JELLINEK und GREINER bei  $770^\circ \text{C}$  gemessen haben, folgt, daß in den verdünntesten Lösungen die  $\text{Cl}_4^{''''}$ - bzw.  $\text{Br}_4^{''''}$ -Ionen in  $\text{Cl}'$ - und  $\text{Br}'$ -Ionen dissoziiert sind. Die Differentialquotienten der Aktivitäten nach den Molenbrüchen haben nämlich für die verdünntesten Lösungen nicht die Größe 1, sondern die Größe 2.

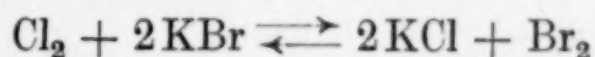
#### Zusammenfassung

1. Es wurden die Gleichgewichte der Reaktion



bei  $594^\circ$  und  $804^\circ \text{C}$  gemessen. Für Schmelzen von  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgBr}$  wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Anionen hauptsächlich  $\text{Cl}_2''$  und  $\text{Br}_2''$  sind.

2. Es wurden die Gleichgewichte der Reaktion



bei  $804^\circ$  und  $905^\circ \text{C}$  gemessen. Es wurde wieder wahrscheinlich gemacht, daß auch hier die Anionen  $\text{Cl}_2''$  und  $\text{Br}_2''$  sind, während bei beträchtlich höheren Temperaturen ( $1250^\circ \text{C}$ ) die Doppelanionen in einfache Anionen zerfallen sind.

3. Es wurden die Gleichgewichte der Reaktion



bei  $594^\circ \text{C}$  gemessen. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Anionen hauptsächlich als  $\text{Cl}_4^{''''}$  und  $\text{Br}_4^{''''}$  vorliegen.

Bei dieser Untersuchung standen uns Mittel der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft zur Verfügung, für die auch hier bestens gedankt sei.

**Danzig**, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule, April 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. April 1933.

## Über die gegenseitige Löslichkeit von Blei- bzw. Wismutschmelzen und geschmolzenem Zink

VON KARL HASS UND KARL JELLINEK

Mit 3 Figuren im Text

Die partielle Mischbarkeit geschmolzener Metalle läßt sich durch thermische Analyse schlecht feststellen, da die Mischungswärmen nur klein sind. Es wird im folgenden eine Apparatur und Methode angegeben, mittels der diese partielle Metallmischbarkeit in genauer Weise direkt festgestellt werden kann.<sup>1)</sup>

Für die gegenseitige Löslichkeit von Pb, bzw. Bi im Zn liegen Untersuchungen von MATTHIESEN und von BOSE<sup>2)</sup>, WRIGHT und THOMPSON<sup>3)</sup> und von SPRING und ROMANOFF<sup>4)</sup> vor.

Auf die Methode von MATHIESEN und von BOSE, sowie von WRIGHT und THOMPSON soll hier nicht näher eingegangen werden, da sie die ungetrennten Schichten der geschmolzenen Metallpaare Bi-Zn bzw. Pb-Zn erstarren ließen und dann erst analysierten. Hier hat man keine Garantie dafür, daß sich die Zusammensetzung beider Schichten beim Erkalten nicht verschoben hat.

SPRING und ROMANOFF dagegen schmelzen die in einem Graphittiegel befindlichen Metalle in einem SEEGER'schen Gasofen. Die Konstanz der Temperatur wird durch Regulieren der Gaszufuhr erzielt. Die Temperaturen unterhalb 500° wurden mittels eines mit Stickstoff gefüllten Quecksilberthermometers gemessen, die höheren Temperaturen in der Weise bestimmt, daß ein auf die Temperatur des Ofens gebrachtes Platinkügelchen in ein Kalorimeter fiel, dessen Erwärmung durch ein in  $\frac{1}{100}$  Grade geteiltes BECKMANN'sches Thermometer abgelesen wurde. Es konnte dann bei bekannter Atomwärme des Pt die Temperatur des Ofens ermittelt werden.

Der Tiegel mit geschmolzenem Inhalt wurde etwa 2 Stunden auf konstanter Temperatur gehalten. Alle  $\frac{1}{2}$  Stunden wurde die Masse 10 Minuten gerührt mittels eines Tonstabes, „... der durch eine in der Mitte des Ofendeckels aus-

<sup>1)</sup> Vorarbeiten für diese Methode wurden von BERGER und WERNER in zwei nicht veröffentlichten Diplomarbeiten, die unter Leitung von K. JELLINEK gemacht wurden, durchgeführt.

<sup>2)</sup> MATTHIESEN u. BOSE, Proc. Roy. Soc. 11 (1861), 430.

<sup>3)</sup> WRIGHT u. THOMPSON, Proc. Roy. Soc. 49 (1891), 156.

<sup>4)</sup> SPRING u. ROMANOFF, Z. anorg. Chem. 13 (1896), 29.



gesparte Öffnung herausragte.“ Nach dem letzten Rühren wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde gewartet, bis Entmischung eingetreten war. Sodann wurde mittels eines auf der Temperatur des Ofens gehaltenen Löffels eine Probe aus der oberen Schicht entnommen. Um die Entnahme der Proben aus der unteren Schicht zu ermöglichen, ist in einer Höhe von 3 cm im Tiegel (7 cm hoch, 2,5 cm Durchmesser) ein Loch eingebohrt, das durch einen Pfropfen aus graphithaltigem Ton geschlossen ist. Im geeigneten Moment wird der Pfropfen durch einen Stoß mit einer Eisenstange entfernt. Die obere Schicht und ein Teil der unteren läuft durch die Öffnung aus und der Rest der unteren Schicht bleibt im Tiegel; aus dieser wird nunmehr mittels eines Löffels die Probe geschöpft.

Durch das plötzliche Herausziehen des Stopfens bestand aber erstens die Gefahr, daß das Ganze in starke Bewegung gerät und eventuell Teile der oberen Schicht in die untere hineingeraten. Zweitens wurden die Metalle nur durch eine Schicht von schmelzbarem Salz oder Kohlepulver nicht ganz ausreichend vor Oxydation geschützt; es wirken etwaige Oxydhäutchen aber unbedingt hindernd auf die Sättigung bzw. Entmischung der beiden Phasen ein.

Im folgenden ist nun eine Methode ausgearbeitet, bei der durch Arbeiten in Glasgefäßen und in einer Wasserstoffatmosphäre jede Oxydation vermieden worden ist, und bei der stets eine scharfe Trennungsfäche zwischen den glänzenden Metallschichten zu beobachten war.

#### Apparatur und Arbeitsweise

Die Apparatur ist aus nebenstehender Skizze ersichtlich.

Die Metalle wurden in einem Rohr aus schwerschmelzbarem Glas geschmolzen, die Länge des Glasrohres betrug etwa 40 cm und seine innere Weite 1,5 cm; unten war das Glasrohr zu einer etwa 1 cm langen Kapillare ausgezogen, die am Ende zugeschmolzen war.

Durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen geht ein durch ein Führungsrohr auf und ab verschiebbares dünnes schwerschmelzbares Glasrohr, dessen im Schmelzrohr befindliches Ende umgebogen ist; dieses Rohr dient 1. zur Leitung von

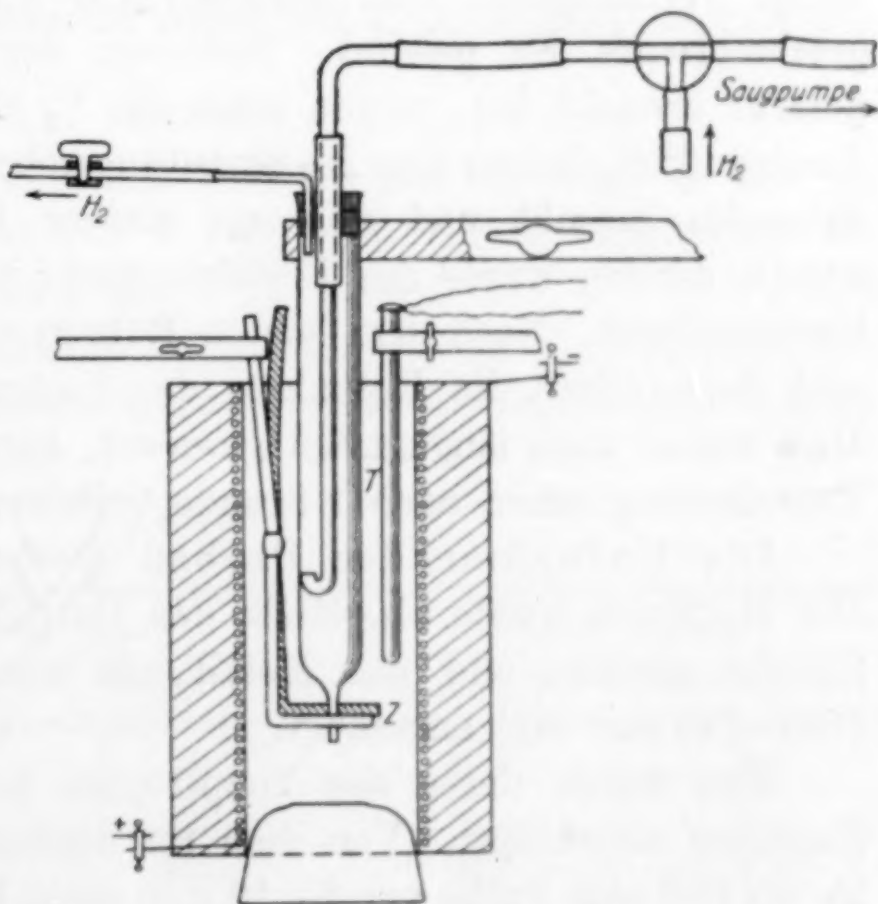


Fig. 1

Wasserstoff über die Schmelze, 2. zur Rührung und 3. zur Entnahme der Probe aus der oberen Schicht.

Die Schmelzröhre ragt aus einem oben und unten geöffneten elektrischen Ofen heraus, dessen Höhe etwa 30 cm und dessen innere Weite etwa 6,5 cm betrug. Die geschmolzenen Metalle standen in dem Schmelzrohr ungefähr 6 cm hoch; die Metallschichten befanden sich in der Mitte des Ofens, der in diesem Gebiet auf  $\pm 3^\circ \text{C}$  konstant war. Die Temperatur wurde mit einem Pt-PtRh-Thermoelement von W. C. Heraeus gemessen, welches vorher beim Zinkschmelzpunkt  $419^\circ \text{C}$  und beim Kochsalzschmelzpunkt  $801^\circ \text{C}$  sorgfältig geeicht worden war. Das Thermoelementschutzrohr *T* reicht neben der Schmelzröhre bis in die Mitte des Ofens.

Die ausgezogene Spitze der Schmelzröhre befindet sich zwischen den beiden Schneiden einer Zange *Z*, die es ermöglicht, von außen die Spitze abzukneifen. Der Ofen ist unten durch einen Tonpfropfen und oben durch Asbestwolle verschlossen.

Die mit den Metallen gefüllte Schmelzröhre wird vor dem Anheizen evakuiert, dann der Dreiweghahn auf Wasserstoff gestellt und die Röhre mit  $\text{H}_2$  gefüllt, darauf wird das Evakuieren wiederholt und der Wasserstoff während des ganzen Versuches durch die Röhre geschickt.

Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen und vorher durch Permanganat und konzentrierte Schwefelsäure sowie über geschmolzenes Zn geleitet. Nachdem der Ofen konstante Temperatur erreicht hat, wurde etwa alle  $\frac{1}{2}$  Stunden 4—5 mal kräftig durchgerührt, indem das  $\text{H}_2$ -Einleitungsrohr bis auf den Boden der Schmelze gesenkt und nun ein starker  $\text{H}_2$ -Strom durchgeblasen wurde, danach wurde das Einleitungsrohr wieder aus der Schmelze herausgezogen. Nach dem letzten Rühren wurde 1 Stunde gewartet und dann folgte die Entnahme der beiden Proben. Verschiedene Male wurde auch längere Zeit gewartet, aber es zeigte sich, daß die Entmischung schon nach 1 Stunde vollständig war.

Die Entnahme der Proben geschah auf folgende Weise. Der  $\text{H}_2$ -Strom wurde abgestellt, das Durchleitungsrohr in die obere Schicht gesenkt und das Metall mit einem leichten Unterdruck (700—720 mm Hg) angesaugt.

Nun wurde unten der Tonpfropfen herausgenommen und die Kapillare abgeknipst. Von dem im dünnen Strahl ausströmenden Metall floß eine Probe von 8—10 g in einen kleinen Tiegel, die übrige nicht benötigte Metallmenge wurde in einem anderen Tiegel ge-



sammelt. Dann wurde der Gummistopfen mit dem  $H_2$ -Einleitungsrohr, in dem sich die obere Probe befand, herausgenommen. Das Rohr war unten umgebogen, damit beim Herausnehmen nichts herausfließt. Endlich wurde das Glasrohr zerschlagen und die 5—8 g betragende Probe der oberen Schicht und die im Tiegel aufgefangene Probe der unteren Schicht analysiert.

#### Analyse der Proben

Die Proben wurden in Salpetersäure in einem Meßkolben gelöst, dieser zur Marke aufgefüllt und ein Teil davon analysiert. Durch die Einwaage der Probe ist jeweils die Summe der beiden Metalle bekannt, dazu wurde in jeder Probe stets die Menge des weniger vorhandenen Metalls ermittelt.

Das **Pb** in der Zn-Schicht wurde aus stark salpetersaurer Lösung elektrolysiert und nach zweistündigem Trocknen bei  $200^\circ$  als  $PbO_2$  gewogen.

Das **Zn** in der Pb-Schicht wurde nach der elektrolytischen Abscheidung des Pb mit Ammonphosphat als Zinkammonphosphat gefällt und nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Glühen als  $Zn_2P_2O_7$  gewogen.

Das **Bi** in der Zn-Schicht wurde in schwach saurer Lösung mit  $NH_4Cl$  und viel Wasser als  $BiOCl$  gefällt und nach dem Trocknen bei  $105^\circ$  gewogen.

Das **Zn** in der Bi-Schicht wurde nach dem Abscheiden des Bi als  $BiOCl$  mit Ammonphosphat gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

#### Ergebnisse

Die gegenseitige Löslichkeit von Pb und Zn bzw. Bi und Zn wurde zwischen  $400$  und  $750^\circ C$  bestimmt. Der Prozentgehalt der Schichten ist aus Tabelle 1 und 2 zu ersehen und in Fig. 2 und 3 sind die Ergebnisse graphisch aufgetragen, indem die Temperaturen als Ordinaten und die Gewichtsprozentgehalte der beiden Schichten als Abszissen gewählt wurden.

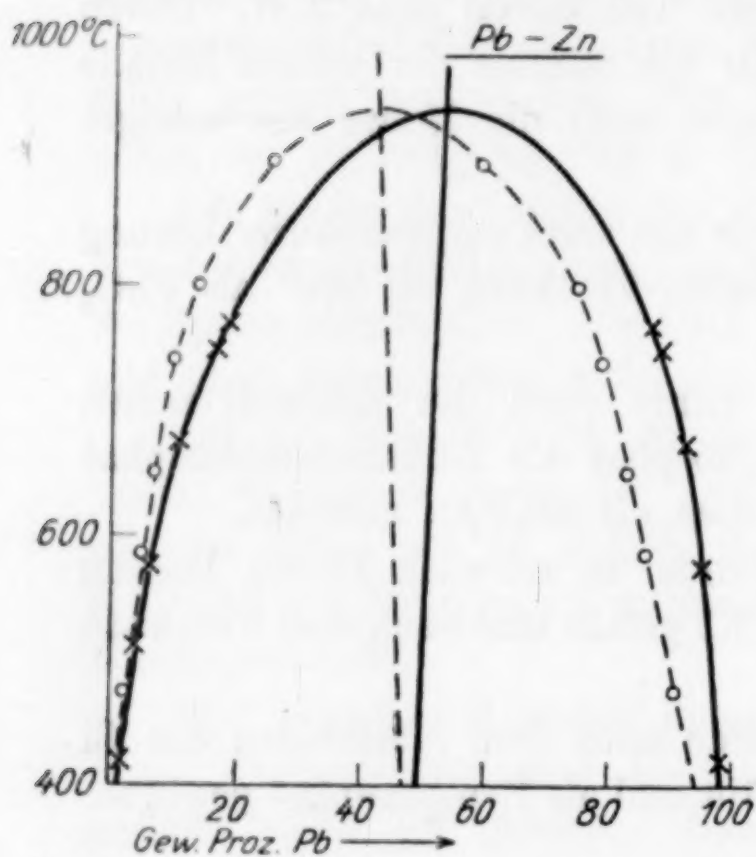
Tabelle 1  
Pb—Zn

Temp. in $^\circ C$	Obere Schicht		Untere Schicht	
	Gew.-% Pb	Gew.-% Zn	Gew.-% Pb	Gew.-% Zn
420	1,3	98,7	98,0	2,0
512	3,2	96,8	—	—
575	6,0	94,0	95,0	5,0
675	10,5	89,5	92,5	7,5
750	16,8	83,2	88,5	11,5
770	18,2	81,8	86,9	13,1

Tabelle 2

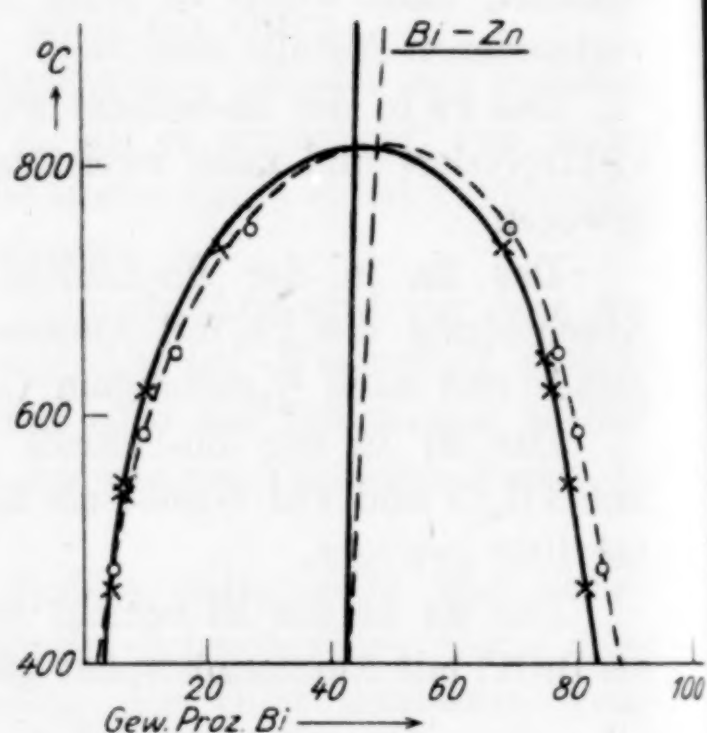
Bi-Zn

Temp. in °C	Obere Schicht		Untere Schicht	
	Gew.-% Bi	Gew.-% Zn	Gew.-% Bi	Gew.-% Zn
460	4,5	95,5	81,2	16,8
540	6,4	93,6	—	—
545	6,6	93,4	78,8	21,2
620	10,0	90,0	76,0	24,0
645	—	—	75,0	25,0
735	22,5	77,5	68,0	32,0



× Eigene Werte

Fig. 2



○ Werte von SPRING und ROMANOFF

Fig. 3

Nach der Regel der Mittellinie von CAILLETET und MATHIAS geben die arithmetischen Mittelwerte je zweier zu derselben Temperatur gehörigen Punkte der Löslichkeitskurve eine Reihe von Punkten, die sich zu einer Geraden vereinigen lassen. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der extrapolierten Löslichkeitskurve ergibt die kritische Lösungstemperatur. Sie beträgt für Pb-Zn 945° C und für Bi-Zn 820° C.

In den Figuren 2 und 3 sind auch die Werte von SPRING und ROMANOFF als gestrichelte Kurven eingetragen.

Beim Bi und Zn ergeben sich nahezu übereinstimmende Werte, während bei Pb und Zn größere Abweichungen auftreten.

Bei Verwendung von Schmelzröhren aus schwerschmelzbarem Glas kann im Höchsthalle eine Temperatur von 775° C erreicht



werden. Bei Ausdehnung der Methode auf höhere Temperatur müßten Röhren aus Quarzglas verwendet werden.

#### **Zusammenfassung**

1. Es wird eine Apparatur ausgearbeitet, um die partielle Metallmischbarkeit festzustellen.

2. Die Löslichkeitskurven von Pb, Zn und Pb, Bi werden aufgenommen.

Für diese Untersuchung standen uns Mittel der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft zur Verfügung, für die auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

**Danzig**, April 1933. *Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Danzig.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. April 1933.

## Benetzungswärme metallisierter Kohle

Von M. S. BELENKI, W. P. JOUSÉ und L. J. KOWALEWA<sup>1)</sup>

Mit 2 Figuren im Text

Die Beziehungen zwischen der Benetzungswärme und den Adsorptions- und katalytischen Eigenschaften aktivierter Kohle sind in den letzten Jahren in einer ganzen Reihe von Arbeiten behandelt worden. HERBST<sup>2)</sup> zeigte, daß die Aktivität der Kohle als Adsorbens der Benetzungswärme in Benzol und Wasser direkt proportional ist und mit steigender Reinheit der Kohle, d. h. mit abnehmendem Gehalt an Wasserstoff, ansteigt. Beim Erhöhen der Aktivität der Kohle, beispielsweise von 10% auf 100%, steigt die Benetzungswärme in Wasser von 5 cal/g bis auf 50 cal/g, in Benzol von 6 cal/g bis auf 67 cal/g an. BURSTEIN und WINKLER<sup>3)</sup> untersuchten die Beziehung zwischen Adsorption von Benzoldämpfen durch Kohle und der Benetzungswärme derselben Kohle in Benzol und fanden, daß sich dieselbe durch eine lineare Gleichung ausdrücken läßt:

$$A = KQ,$$

wo  $A$  = maximale Adsorption in Gewichts-% der Kohle,  $Q$  = Benetzungswärme in cal/g und  $K$  = Proportionalitätsfaktor.

Diese Autoren haben somit eine direkte Proportionalität zwischen Benetzungswärme und Adsorptionsvermögen aktivierter Kohle festgestellt.

BERL und BURKHARDT<sup>4)</sup> sind auf Grund ihrer Untersuchung der Ansicht, daß die Benetzungswärme nicht dem Adsorptionsvermögen, sondern der spezifischen Oberfläche der aktivierten Kohle proportional ist. Ferner hat MACY<sup>5)</sup> die Angaben von BURSTEIN und WINKLER bei einer ganzen Reihe verschiedenartig aktivierter Kohle nachgeprüft und ist zu dem Schluß gekommen, daß sich die Beziehung zwischen Adsorptionsvermögen und Benetzungs-

<sup>1)</sup> Aus dem russischen Manuskript übersetzt von I. PINSKER, Berlin.

<sup>2)</sup> H. HERBST, Koll.-Ztschr. **38** (1926), 314.

<sup>3)</sup> H. BURSTEIN u. J. WINKLER, Brennstoff-Chem. **10** (1929), 121.

<sup>4)</sup> E. BERL u. H. BURKHARDT, Z. angew. Chemie **43** (1930), 330.

<sup>5)</sup> R. MACY, Journ. phys. Chem. **35** (1931), 1397.



wärme aktivierter Kohle nicht durch eine Gerade, sondern durch eine Kurve darstellen läßt, die ihre Konvexität der Abszissenachse zukehrt (wenn man auf die Abszissenachse die Benetzungswärme in cal/g und auf die Ordinatenachse das Adsorptionsvermögen oder die „Retentivity“ des Benzols aufträgt). Ferner folgert MACY aus seinen Versuchsergebnissen: 1. die Benetzungswärme aktivierter Kohle ist eher ihrer „Retentivity“ als ihrer Adsorptionskapazität proportional; 2. die Benetzungswärme erweist sich als Maß für die Größe der spezifischen Oberfläche der aktivierten Kohle, nicht aber der Aktivität ihrer Oberfläche.

Zu einem ähnlichen Schluß gelangten auch BARTELL und FU<sup>1)</sup>, als sie die spezifische Oberfläche aktivierter Kohle nach verschiedenen Methoden bestimmten; sie zeigten hierbei, wie man die spezifische Oberfläche aus der Benetzungswärme berechnen kann. Was die metallisierten aktivierten Kohlen betrifft, so sind sie bis heute hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen ihrer Aktivität (als Adsorbens und Katalysator) und der Benetzungswärme noch nicht untersucht worden, obwohl dieses Studium von großem theoretischen und praktischen Interesse ist.

Allerdings hat schon einer von uns<sup>2)</sup> die metallisierte Kohle auf ihre katalytischen Eigenschaften geprüft und späterhin haben wir gemeinsam<sup>3)</sup> die Adsorptions- und katalytischen Wirkungen untersucht. Es war nun wünschenswert, die Benetzungswärme der metallisierten Kohle zu studieren, um zu sehen, ob die für die gewöhnliche aktivierte Kohle gefundenen Beziehungen auch für diese gelten.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir die Versuchsergebnisse für die Benetzungswärme metallisierter aktivierter Kohle mitteilen.

#### Arbeitsmethode

Für die Versuche wurde amerikanische aktivierte Kohle Marke Burel angewandt. Die Kohle wurde zuerst fein zerkleinert und durch zwei Siebe mit Löchern von 0,5 und 0,1 mm Durchmesser gesiebt. Das Kohlepulver wurde vor der Metallisierung mit verdünnter Salpetersäure (n/10) behandelt, sodann mit destilliertem Wasser solange gewaschen, bis keine Chlorionen nachzuweisen waren

<sup>1)</sup> F. E. BARTELL u. Y. FU, Colloid Symposium Annual 7, 135.

<sup>2)</sup> M. S. BELENKI, Berichte d. Aserbeid. Univ., 6 (1929), 201—211.

<sup>3)</sup> M. S. BELENKI u. W. P. JOUSÉ, Berichte d. Aserbeid. Polytechn., 9 (1931), 73—80.

(AgNO<sub>3</sub>-Probe). Das Befreien der Kohle von Chlor ist eine ziemlich mühselige Arbeit. Das Auswaschen mit kaltem wie auch mit heißem Wasser dauerte mehrere Tage. Nach dem Auswaschen wurde die Kohle im elektrischen Ofen bei 150° getrocknet. Die so präparierte Kohle wurde dem Metallisierungsprozeß unterworfen. Die Metallisierung geschah mit Silber, Gold und Platin. Aktivierte Kohle reduziert bekanntlich unter gewöhnlichen Bedingungen die Edelmetalle aus ihren Salzlösungen ziemlich leicht. Als solche wurden AgNO<sub>3</sub>, AuCl<sub>3</sub> und PtCl<sub>4</sub>, sämtlich von KAHLBAUM, angewandt. Bestimmte, stets gleiche Mengen Kohle (die Kohle wurde in einem Meßzylinder abgemessen und zur Kontrolle gewogen mit der zulässigen Differenz von  $\pm 0,02$  g pro 5 cm<sup>3</sup>) wurden in 50—100 cm<sup>3</sup> der Lösung der entsprechenden Salze eingetragen, deren Metallgehalt vorher durch Titration ermittelt war. Das Gläschen wurde 15 Minuten lang geschüttelt und dann mehrere Stunden stehen gelassen. Sodann wurde die metallisierte Kohle durch Dekantieren gewaschen und bei 100—105° getrocknet. Eine andere Reihe metallisierter Kohlen wurde nach dem Trocknen noch im elektrischen Ofen bei 250—270° erhitzt. Es ist hervorzuheben, daß nur bei Anwendung von stark verdünnter Lösung die Reduktion zu Metall vollständig erfolgt, so daß in der Lösung keine Spuren von Metall nachweisbar sind. Dies ist aber nicht der Fall bei konzentrierten Lösungen. So wurden von zwei AgNO<sub>3</sub>-Lösungen mit dem Konzentrationsverhältnis 2:1 aus der ersten 72%, aus der zweiten 92% metallisches Silber reduziert.

Die Benetzungswärme der metallisierten Kohle wurde in einem Kalorimeter gemessen, dessen Konstruktion von ANDRESS und BERL<sup>1)</sup> beschrieben worden ist. Wir haben aber einige Verbesserungen an dem Apparat vorgenommen, um die Messungen zu erleichtern und den Genauigkeitsgrad etwas zu erhöhen. Abgesehen von einer großen Empfindlichkeit besitzt dieses Kalorimeter noch den Vorzug, daß es die Messung der Benetzungswärme selbst ohne Kenntnis der spezifischen Wärme der angewandten Substanz ermöglicht.

Der Apparat beruht auf demselben Prinzip wie die Eiskalorimeter, nur kommt hier statt des Eises eine Flüssigkeit mit größerem Ausdehnungskoeffizienten und geringerer spezifischer Wärme zur Anwendung. Als solche benutzten wir Äthylalkohol, dessen betreffende Konstanten bei 18° 0,00110 und 0,58 betragen.

<sup>1)</sup> K. R. ANDRESS u. E. BERL, Z. phys. Chem. 122 (1926), 81.



Um die Fehler, die durch die Schwankungen der äußeren Temperatur während der Versuchsdauer entstehen könnten, zu beseitigen, wurde das Kalorimeter in ein versilbertes, gut evakuiertes Dewargefäß gestellt.

Da die Gesamtwärmekapazität des Kalorimeters etwa 500 cal beträgt und die Wärmemenge bei der Benetzung der von uns angewandten Kohlenmenge in der Flüssigkeit 100—150 cal ausmacht, so trat eine Temperaturerhöhung von höchstens  $0,2$ — $0,3^{\circ}$  auf; folglich ist hierbei der Wärmeaustausch mit der Umgebung von geringem Einfluß. Die Berechnungen von ANDRESS und BERL für ein Kalorimeter von 600 Cal Wärmekapazität zeigten, daß die Angaben des Kalorimeters in dem Temperaturintervall von  $10$ — $30^{\circ}$  praktisch von der Temperatur unabhängig sind. Folglich kann man das Graduieren (Eichen) des Kalorimeters bei irgendeiner Temperatur, die in diesem Intervall liegt, vornehmen. Das Graduieren des Kalorimeters, d. h. die Feststellung, wie vielen Kalorien ein Teilstrich der Kapillare entspricht, haben wir mit Hilfe der Neutralisationswärme von  $\text{HCl}$  in  $\text{KOH}(n/2)$  ausgeführt. Durch eine ganze Reihe von Versuchen ergab sich, daß 1 Teilstrich der Kapillare 0,49 Kalorien entspricht.

Die Versuchsanordnung für die Messung der Benetzungswärme (sowie der Neutralisationswärme zum Eichen des Apparates) war folgende: Eine gewogene Menge Kohle, 2—4 g, wurde in ein Gläschen eingetragen und dieses ins Innere des Kalorimeters hineingebracht. Zur Erzielung eines guten Wärmeaustausches zwischen Gläschen und Kalorimeter diente eine kleine Menge Quecksilber, das den Raum zwischen den Wänden (in unserem Apparat 1,0—1,5 mm) ausfüllte; die Flüssigkeit, etwa  $5$ — $10 \text{ cm}^3$ , wurde in ein anderes Gläschen hineingegossen, das sich in dem ersteren befand und mit einem Korken geschlossen war, durch den ein Glasstab führte, um den Boden des Gefäßes durchstoßen zu können.

Zum Durchmischen der von der Flüssigkeit benetzten Kohle diente ein Rührer, der aus einem Glasstabe bestand, an dessen Ende Drahringe aus Platin eingeschmolzen waren.

Die Benetzung erfolgte erst dann, wenn der Gang der Kalorimetertemperatur gleichmäßig war, was gewöhnlich nach 15 bis 25 Minuten nach dem Eintauchen des Gläschens in das Kalorimetergefäß der Fall war.

Als benetzende Flüssigkeit wählten wir Benzol. Das Benzol wurde durch zweimaliges Umkristallisieren (Ausfrieren) und durch

Destillation über metallisches Natrium gereinigt. Für unsere Versuche benutzten wir die Fraktion von 80,5°, die unter Natrium aufbewahrt wurde.

### Versuchsergebnisse

In den folgenden Tabellen und Kurven sind die Meßergebnisse der Benetzungswärme der mit Silber, Gold und Platin metallisierten Kohle wiedergegeben. Tabelle 1 enthält die Werte der Benetzungswärme für Kohle, die nach der Metallisierung 4—6 Stunden bei 105° getrocknet wurde.

In Tabelle 2 sind die Meßergebnisse für Kohle, die während 4—5 Stunden bei 250—270° gegläht wurde, angeführt.

Tabelle 1

Nr.	Menge Metall auf 5 g Kohle in g	Relative Metallkonzentration	Benetzungswärme in cal auf 1 g Kohle	Nr.	Menge Metall auf 5 g Kohle in g	Relative Metallkonzentration	Benetzungswärme in cal auf 1 g Kohle
A. Kohle, metallisiert mit Silber				B. Kohle, metallisiert mit Gold			
1	0,000107	1	14,1	4	0,01	100	15,1
2	0,00107	10	12,0	5	0,04	400	15,0
3	0,0021	20	11,3	6	0,08	800	15,0
4	0,0107	100	10,0	C. Kohle, metallisiert mit Platin			
5	0,0535	500	8,4	1	0,000125	1	13,5
				2	0,00125	10	12,0
				3	0,0025	20	11,0
				4	0,01	80	10,2
				5	0,04	320	10,0
				6	0,08	640	9,25

Tabelle 2

A. Kohle, metallisiert mit Gold				B. Kohle, metallisiert mit Platin			
1	0,0001	1	24,0	1	0,0025	1	25,0
2	0,0005	5	27,0	2	0,01	4	26,25
3	0,001	10	27,1	3	0,04	10	26,5
4	0,01	100	27,5	4	0,08	32	26,5

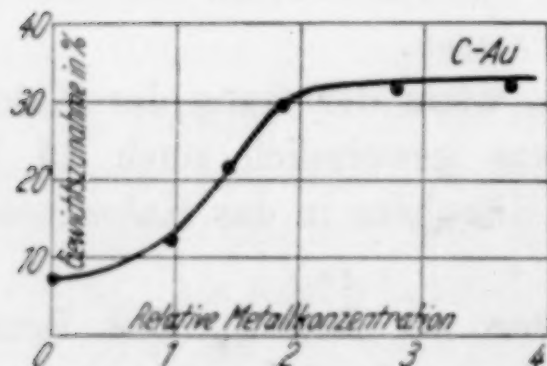


Fig. 1. Relative Metallkonzentration

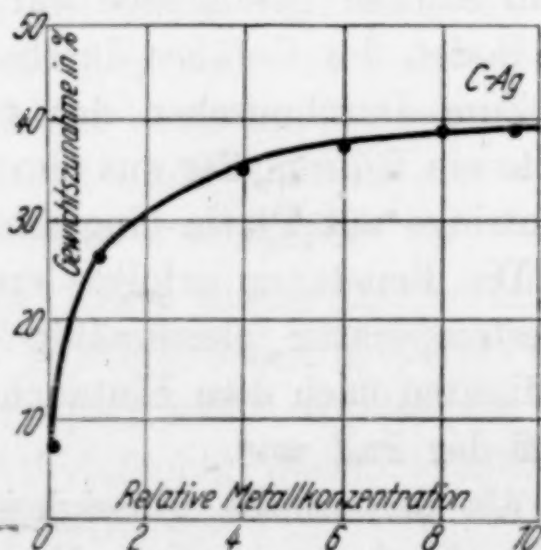


Fig. 2. Relative Metallkonzentration



Die Betrachtung der Versuchsergebnisse gibt uns die Möglichkeit, folgende Gesetzmäßigkeiten für den Zusammenhang zwischen der Benetzungswärme und der Menge des an der Oberfläche der Kohle niedergeschlagenen Metalls abzuleiten.

Bei der bei 100—105° getrockneten Kohle nimmt die Benetzungswärme mit steigendem Gehalt an Metall rasch ab und erreicht bei einer gewissen Konzentration einen nahezu konstanten Wert; bei weiterer Zunahme der Konzentration fällt der Wärmeeffekt wiederum ab, aber viel langsamer.

Bei der Kohle, die nach der Metallisierung bei 250—270° geglüht war, besteht der Zusammenhang darin, daß der Benetzungswärmeeffekt — der hier bedeutend größer ist als im vorigen Falle — mit steigender Konzentration bis zu einem gewissen Wert ansteigt, der dann nahezu konstant bleibt.

Auf Grund der vielen von uns bereits zitierten Arbeiten über aktivierte Kohle und auf Grund der theoretischen Erwägungen über den Zusammenhang zwischen der Benetzungswärme und dem Adsorptionsvermögen der Kohle war zu erwarten, daß auch für metallisierte Kohle ähnliche Beziehungen zwischen Benetzungswärme, Adsorptionsvermögen und dem Gehalt an Metall auf der Oberfläche der Kohle bestehen mußten.

Diese Annahme hat sich indessen nur für die bei 250—270° geglühte Kohle als zutreffend erwiesen. Wir untersuchten die Abhängigkeit der Adsorptions- und katalytischen Wirkung der Kohle von dem Metallisierungsgrade.

Bei der Katalyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Hilfe metallisierter, bei 250 bis 270° geglühter Kohle hat sich herausgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der Menge des in der Kohle enthaltenen Silbers abhängig ist. Sie steigt zunächst mit steigender Konzentration bis zu einem bestimmten Grenzwert und bleibt alsdann konstant.

Dieselbe Abhängigkeit beobachteten wir bei der Untersuchung der katalytischen Einwirkung der metallisierten Kohle auf die Dämpfe der Krekiner Naphtha.

Wir fanden, daß, wenn man durch gleiche Mengen aktivierter Kohle von annähernd gleicher Oberfläche die gleiche Menge Dampf unter gleichen Bedingungen schickt, die Gewichtszunahme des Adsorbens nur von dem Gehalt des okkludierten Metalls abhängig ist.

Wie aus den Figuren 1 und 2 ersichtlich, steigt die Gewichtszunahme des Adsorbens mit steigendem Metallgehalt an der Ober-

fläche der Kohle und erreicht stets einen gewissen Grenzwert; eine weitere Erhöhung des Gehalts ist fast ohne Einfluß.

Wie oben gezeigt, nimmt die Benetzungswärme der bei 100 bis 105° getrockneten Kohle mit steigendem Gehalt des Metalls an der Oberfläche rasch ab; nachher erfolgt die Abnahme des Wärmeeffektes schon langsam. Diese Tatsache läßt sich folgendermaßen erklären.

Zunächst, bei geringer Konzentration des Metalls an der Oberfläche der Kohle, bildet sich eine verhältnismäßig kleine Anzahl Aktivierungszentren des Metalls. Bei zunehmender Konzentration nimmt die Anzahl der Aktivierungszentren zu und die Benetzungswärme dementsprechend ab. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration bleibt die Anzahl der Aktivierungszentren mehr oder weniger konstant und der Wärmeeffekt wird ebenfalls konstant oder strebt einem gewissen Grenzwert zu. Eine bestimmte Menge des Metalls dient nicht zur Erhöhung der Anzahl der Aktivierungszentren, sondern zur Vergrößerung der Seitenflächen, d. h. der am wenigsten aktiven Teile des Kristalls.

Bei der bei 250—270° geglühten Kohle beobachtete man, wahrscheinlich wegen der Abwesenheit von Adsorptionshäutchen, ein Anwachsen des Wärmeeffektes bis zu einem bestimmten Grenzwert.

*Baku, Laboratorium für Physik und physikalische Chemie des Aserbeid. Polytechn. Institutes.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1932.



## Chemische Untersuchungen von Silikaten. I. und II.

VON ERICH THILO

Silikate, außer den Zeolithen, sind auf ihr Verhalten chemischen Agentien gegenüber kaum untersucht. Um diese Lücke auszufüllen und in der Erwartung, Zusammenhänge zwischen der Kristallstruktur eines Silikates und seinen chemischen Eigenschaften aufzufinden, wie es für die physikalischen und kristallographischen Eigenschaften bekannt ist, wurden die im folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt.

Das Silikat, mit dem ich zunächst gearbeitet habe, ist der Pyrophyllit, der seinen kristallographischen Eigenschaften und seiner chemischen Zusammensetzung nach neben dem Talk als einer der beiden Grundkörper der Glimmergruppe anzusehen ist. Es wurde sein Verhalten gegenüber Chloriden und Oxyden einiger zweiwertiger Metalle untersucht.

### I. Das Verhalten des Pyrophyllits gegen $\text{MgCl}_2$ und $\text{MgO}$

#### A. Der Pyrophyllit

Der Pyrophyllit ist ein wasserstoffhaltiges Aluminiumsilikat und hat die chemische Zusammensetzung  $4\text{SiO}_2 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  oder  $(\text{HO})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ . Durch die zweite Schreibweise soll angedeutet werden, daß im Elementarkörper des Kristalls die beiden Wasserstoffatome, wie in den meisten nicht zeolithischen Silikaten, als Hydroxylgruppen und nicht als „Kristallwasser“ vorliegen.

Der reine Pyrophyllit bildet mattglänzende, farblose Kristallschuppen oder dichte Massen, die nach CLARKE und STEIGER<sup>1)</sup> und nach Mc NEILL<sup>2)</sup> von verdünnten Alkalien und Säuren kaum merklich angegriffen werden. Nach CLARKE und STEIGER gehen beim Kochen mit 25%iger Sodalösung in 15 Minuten 0,72% in Lösung, geglähter Pyrophyllit gibt unter den gleichen Bedingungen ungefähr 2%  $\text{SiO}_2$  ab. Nach K. GLINKA<sup>3)</sup> lösen sich in 33%iger KOH nur wenig  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und

<sup>1)</sup> F. W. CLARKE u. G. STEIGER, Am. Journ. Science (Silliman) (4) 8 (1899), 245.

<sup>2)</sup> McNEILL, Journ. Am. chem. Soc. 28 (1906), 590.

<sup>3)</sup> K. GLINKA, Z. Kristallogr. 32 (1900), 80.

$\text{SiO}_2$  aus dem Pyrophyllit, das Molekularverhältnis der in Lösung gegangenen Substanz fand er bei gewöhnlichem Pyrophyllit zu  $1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 4 \text{ SiO}_2$ , bei geglühtem  $1 : 4,23$ .

Beim Glühen mit Ammonchlorid gibt der Pyrophyllit nach CLARKE nur sein eines Molekül Konstitutionswasser ab. Erst von schmelzender Soda oder Pottasche wird er in wenigen Minuten vollständig zerstört.

Bei den hier zu beschreibenden Versuchen benutzte ich einen Pyrophyllit aus Indian Gulch von der Firma Dr. F. KRANTZ in Bonn. Das Mineral bestand aus schönen, rosettenförmig angeordneten dünnen Blättchen von etwa 1 mm Breite und  $\frac{1}{2}$  bis 5 mm Länge, welche in einer Gangart von Eisenoxyden eingebettet waren. Für die Versuche wurde das Mineral im Achatmörser zerdrückt und mit 20%iger Salzsäure ausgekocht. Dabei löst sich die Gangart vollständig auf, so daß der reine Pyrophyllit in feinen, fast weißen, durchscheinenden Kristallschuppen zurückbleibt. Die gereinigte Substanz war eisen- und fluorfrei und hatte die prozentische Zusammensetzung:  $\text{SiO}_2$ : 66,80;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 28,36;  $\text{H}_2\text{O}$ : 4,95; in Summa: 100,11%, entsprechend dem Molekularverhältnis  $4 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,99 \text{ H}_2\text{O}$ .

Beim Glühen verliert der Pyrophyllit Wasser. Die Wasserabgabe beginnt, wie ich fand, bei etwa  $450^\circ$  merklich zu werden, geht bis etwa  $520^\circ$  nur langsam vor sich, oberhalb  $600^\circ$  ist sie aber in einigen Minuten vollständig. Dabei ändert sich die Blättchenstruktur nicht, die einzelnen Blättchen werden aber etwas heller, durchsichtig und glitzernd. Kochen mit Wasser ist auf die geglühte Substanz ohne Einfluß, eine Wiederaufnahme von Wasser konnte dabei nicht festgestellt werden.

Alle Analysen wurden nach den für Silikate üblichen Verfahren durchgeführt, Al, Mg, Co, Cu, Zn und Cd nach den Methoden von BERG<sup>1)</sup> als 8-Oxychinolinverbindungen gefällt und gewogen, Calcium als Oxalat bestimmt. Der Wassergehalt wurde durch Glühen über einem Mekerbrenner ermittelt, nachdem die Substanzen bei  $110^\circ$  gewichtskonstant waren. Alle Versuche wurden, wenn nicht anders angegeben, mit dem mit HCl gereinigten, ungeglühten Pyrophyllit angestellt.

#### B. Die Versuche mit $\text{MgCl}_2$ und $\text{MgO}$

Die Versuche mit Pyrophyllit gingen von der Beobachtung aus, daß die Blättchenstruktur dieses Silikates beim Erhitzen mit ge-

<sup>1)</sup> R. BERG, Z. analyt. Chem. 70 (1927), 341; 71 (1929), 23, 171, 321, 369; 76 (1929), 191.



schmolzenem  $\text{MgCl}_2$  bis  $800^\circ$  nicht verändert wird, und — wie zunächst erwartet — ein Sublimat, das Aluminium enthielt, nicht auftrat.

Der Pyrophyllit war aber nicht unverändert geblieben, die Blättchen waren zum größten Teil opak, zum kleineren Teil glitzernd geworden. Zunächst soll über die Natur dieser Umwandlung gesprochen werden.

#### a) Die Hauptreaktion

Die Versuche mit Magnesiumchlorid wurden in einem Quarzschiffchen ausgeführt, das sich in einem Röhrchen aus Quarz befand, und mit einer Schliffkappe aus Hartglas verschließbar war. Zum Versuch wurde reiner Pyrophyllit,  $\sim 0,5$  g, in das Schiffchen eingewogen, mit einer drei- bis zehnfach molaren Menge  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  überschichtet, das Kristallwasser des Ammoncarnallits in einer Trockenpistole (Xylol) über  $\text{P}_2\text{O}_5$  entfernt und dann das  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im Stickstoffstrom in einem langen, weiten Quarzrohr bei  $350^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz absublimiert. Es befindet sich dann [vgl. T. W. RICHARDS und W. G. PARKER<sup>1)</sup> und W. BILTZ und W. KLEMM<sup>2)</sup>] im Schiffchen eine mit trockenem  $\text{MgCl}_2$  überschichtete Lage von unverändertem Pyrophyllit. Das so vorbehandelte Reaktionsgut wurde dann unter Stickstoff mehrere Stunden mit einer veränderlichen Heizwicklung auf  $750\text{--}800^\circ$  erhitzt. Dabei schmilzt das  $\text{MgCl}_2$  und hüllt den Pyrophyllit vollkommen ein, so daß alle Kriställchen der Reaktion zugänglich sind. Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet; auf Sauerstofffreiheit wurde zunächst nicht geachtet.

In etwa 3 Stunden ist die Reaktion beendet und aller Pyrophyllit in die opaken Blättchen verwandelt. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wurde das Schiffchen mit der Schmelze zunächst mit Wasser und dann mehrmals mit 6%iger  $\text{HCl}$  einige Minuten gekocht. Bei 4 Versuchen ergab sich folgende Zusammensetzung der Produkte:

Gefunden $\Sigma \%$	Molekularverhältnis			
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{H}_2\text{O}$
98,09	4,000	0,991	0,957	0,139
98,72	4,000	0,976	1,115	0,196
99,14	4,000	0,986	1,111	0,215
98,50	4,000	0,979	1,052	0,281

<sup>1)</sup> T. W. RICHARDS u. W. G. PARKER, Z. anorg. Chem. **13** (1871), 81.

<sup>2)</sup> W. BILTZ u. W. KLEMM, Z. phys. Chem. **110** (1924), 331.

Das auffallendste an diesen Analysenergebnissen ist, daß die Produkte sehr nahe ein Mol  $\text{MgO}$  pro 4 Mol  $\text{SiO}_2$  enthalten. Daß in den Analysenergebnissen geringe Abweichungen von der idealen Zusammensetzung  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$  zum Vorschein kommen, ist auf Nebenreaktionen und sekundäre Umwandlungen zurückzuführen, worauf in Abschnitt b) eingegangen wird.

Zunächst soll über die eigentliche Reaktion, die zur Bildung der genannten Verbindung führt, gesprochen werden. „Formal“ erscheint sie als eine Salzbildung des Pyrophyllits — die beiden H-Atome werden durch Mg ersetzt.

Da die Wasserabgabe des Pyrophyllits schon bei  $600^\circ$  in kurzer Zeit vollständig ist, also bei einer Temperatur, die unterhalb des Schmelzpunktes des Magnesiumchlorids liegt, ist aber zu schließen, daß sich das beim Anheizen des Pyrophyllits entweichende 1 Mol Wasser zunächst mit dem  $\text{MgCl}_2$  zu  $\text{MgO}$  und  $\text{HCl}$  umsetzt, und daß die Bildung des  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_4$  erst sekundär mit dem  $\text{MgO}$  stattfindet.

Dafür spricht zunächst, daß bei der Reaktion Chlorwasserstoff entweicht, und die abgegebene Menge Chlorwasserstoff, die durch Gewichtsabnahme bestimmt wurde, nicht von der Menge des angewandten  $\text{MgCl}_2$ , sondern in erster Linie von der Menge des Pyrophyllits abhängt. Die abgegebene  $\text{HCl}$ -Menge ist sehr nahe äquivalent mit dem im Pyrophyllit enthaltenen Wasserstoff. Bei 4 Versuchen wurden als Quotienten aus den gefundenen zu den aus der Menge des eingewogenen Pyrophyllits berechneten Gewichtsverlusten die Zahlen:

1,15	1,10	1,05	1,29
------	------	------	------

gefunden. Daß die Zahlen stets größer als 1 sind, ist darauf zurückzuführen, daß der im Stickstoff enthaltene Sauerstoff etwas Chlor aus dem  $\text{MgCl}_2$  freimacht.

Außerdem wäre aber, wenn dieser Reaktionsmechanismus zutrifft, zu erwarten, daß erstens wasserfreier Pyrophyllit mit  $\text{MgCl}_2$  nicht reagiert und zweitens, daß gewöhnlicher oder wasserfreier Pyrophyllit mit reinem  $\text{MgO}$  in Reaktion tritt. Beides trifft tatsächlich zu.

Zum Beweis wurde zunächst geglühter, wasserfreier Pyrophyllit mit  $\text{MgCl}_2$  3 Stunden bei  $750^\circ$  erhitzt, der Stickstoff war nicht besonders gereinigt. Das Reaktionsprodukt enthielt:

0,973 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,892 Mol  $\text{MgO}$  pro  $4\text{SiO}_2$ ,



gab also fast dasselbe Resultat wie wasserhaltiger Pyrophyllit. Als aber Stickstoff benutzt wurde, der über glühendem Kupfer vom Sauerstoff möglichst befreit war, ergab sich bei 770° und 6 Stunden Reaktionsdauer ein Produkt, das nach Auswaschen mit Salzsäure und 1%iger Natronlauge aus

4 Mol  $\text{SiO}_2$ , 1,305 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,305 Mol  $\text{MgO}$  und 0,178  $\text{H}_2\text{O}$

bestand, also ein Produkt, das — wie zu erwarten — erheblich weniger als 1 Mol  $\text{MgO}$  pro 4  $\text{SiO}_2$  aufwies. (Der relativ hohe Aluminiumgehalt ist auf die Behandlung mit  $\text{NaOH}$  zurückzuführen; vgl. S. 375.)

Ebenso entspricht das Verhalten des Pyrophyllits beim Glühen mit festem  $\text{MgO}$  der Erwartung. Die Reaktionen wurden in einem Platintiegel ausgeführt, der Pyrophyllit,  $\sim 1$  g, mit dem  $\text{MgO}$  im molaren Verhältnis 1 : 20 im Achatmörser fein verrieben, mit dem Mörserpistill in den Tiegel gepreßt, bei 700—1000° geglüht und nach jeweils einer Stunde wieder verrieben und geglüht. Die Substanz war nach dem Glühen kaum merklich zusammengebacken. Die Reaktionsprodukte wurden wie die mit  $\text{MgCl}_2$  erhaltenen mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und hatten folgende Zusammensetzung:

Reaktionsdauer	°C	$\Sigma$ % gef.	Mole pro 4 Mol $\text{SiO}_2$		
			$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{H}_2\text{O}$
2 $\times$ 1 Stunde. .	700	98,93	1,001	—	0,148
2,5 Stunden	1000	100,40	1,041	0,100	0,073
4 $\times$ 1 Stunde. .	950	99,59	1,047	0,301	0,023
8 $\times$ 1 Stunde. .	900	98,11	1,002	0,543	0,111
20 $\times$ 1 Stunde. .	1000	100,01	1,281	0,943	0,014

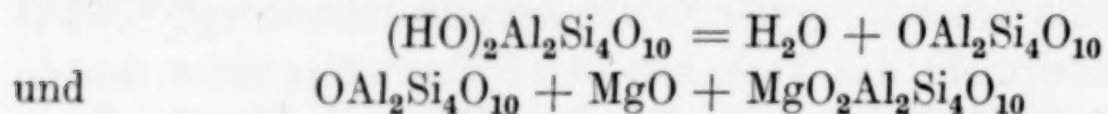
Der Pyrophyllit zeigt danach dem  $\text{MgO}$  gegenüber zwischen 700° und 1000° eine erhebliche Reaktionsfähigkeit derart, daß das Magnesiumoxyd in den Pyrophyllit eintritt, ohne daß das molare Verhältnis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{SiO}_2$  geändert wird. Der erste Versuch dieser Reihe ergibt, daß bis zu 700° der Pyrophyllit nicht merklich mit Magnesiumoxyd reagiert. Oberhalb 1000° werden merkliche Mengen  $\text{SiO}_2$  löslich, aber nicht mehr als 1 Mol  $\text{MgO}$  aufgenommen.

Es bleibt noch die Frage, ob bei der Reaktion von  $\text{MgCl}_2$  mit Pyrophyllit auch mehr als 1 Mol  $\text{MgO}$  in das Silikat eintreten kann, denn man könnte ja denken, daß das Verhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{MgO} = 4 : 1$  im Reaktionsprodukt nur darauf zurückzuführen ist, daß durch das Wasser des Pyrophyllits aus dem  $\text{MgCl}_2$  gerade nur annähernd 1 Mol  $\text{MgO}$  freigemacht wird.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde Pyrophyllit mit einem Gemisch von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{MgO}$  erhitzt. Die Produkte enthielten alle

sehr nahe 1 Mol MgO. Ein Versuch z. B. mit 10 Mol  $\text{MgCl}_2$  und 2 Mol MgO bei  $750^\circ$  ergab nach 3 Stunden Erhitzen ein Reaktionsprodukt mit 4 Mol  $\text{SiO}_2$ , 1,183 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,957 Mol MgO und 0,189 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ .

Bei der Aufnahme von einem Mol MgO ist also die Grenze der Aufnahmefähigkeit des Pyrophyllitgitters erreicht, und es zeigt sich also, daß der Pyrophyllit mit Magnesiumchlorid und Magnesiumoxyd zwischen  $700$  und  $1000^\circ$  in der Hauptreaktion nach den Gleichungen



reagiert. Eine weitere Stütze hierfür liefert der Vergleich mit den Reaktionen des Pyrophyllits mit den Chloriden und Oxyden anderer zweiwertiger Metalle, die unter II beschrieben werden.

#### b) Die Nebenreaktionen und sekundären Umwandlungen

Die meisten Analysenergebnisse der Reaktionsprodukte des Pyrophyllits mit  $\text{MgCl}_2$  zeigten eine Prozentsumme, die um 1—2 Einheiten unter 100 lag. Bei der Suche nach diesem Defizit stellte sich heraus, daß in allen diesen Präparaten Chlor enthalten war, das sich auch bei wiederholtem Auskochen mit verdünnten Säuren nicht auswaschen ließ. Dieser Chlorgehalt ist auf die Wirkung des  $\text{MgCl}_2$  zurückzuführen und stammt nicht aus der zum Auswaschen der Produkte benutzten Salzsäure, denn die Reaktionsprodukte mit MgO, die auch mit Salzsäure ausgewaschen wurden, enthielten keine Spur von Chlor.

Der Chlorgehalt, der bei einigen Präparaten bestimmt wurde, ergab sich entsprechend dem an 100 fehlenden Betrag zu 1—2%. Es entspricht dies nur 0,07—0,09 Molen Chlor pro 4 Mol  $\text{SiO}_2$  und ist daher auf eine Nebenreaktion zurückzuführen, deren eingehende Untersuchung mir bisher aber nicht wichtig genug erschien. Wahrscheinlich stammt der Cl-Gehalt z. T. aus fest adsorbiertem  $\text{MgClOH}$ .

Eine zweite Frage betrifft die Abweichung von der idealen Zusammensetzung  $4\text{SiO}_2 : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\text{MgO}$  und besonders den stets vorhandenen Wassergehalt bzw. Glühverlust der Reaktionsprodukte. Diese Abweichungen beruhen auf der Bildung von Zersetzungsprodukten, die aus dem Reaktionsprodukt beim Auswaschen des überschüssigen Reagens' mit Säuren entstehen.

Denn es zeigte sich, daß das  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  im Gegensatz zum Pyrophyllit gegen Säureangriff nicht sehr stabil ist, eine Eigen-



schaft, die es mit den meisten magnesiumhaltigen Glimmern (vgl. Schluß der Abhandlung) teilt. Daher ist auch bei wiederholtem Auskochen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure keine Substanz zu erhalten, die bei nochmaligem Kochen an die Säure nichts abgibt. Bei einigen Präparaten wurde untersucht, wie der Angriff der Salzsäure auf das Reaktionsprodukt erfolgt. In der folgenden Tabelle ist ein Versuch dieser Art im einzelnen wiedergegeben. Das Ausgangsmaterial dazu wurde mit  $\text{MgCl}_2$  bei  $700^\circ$  hergestellt und 1 Stunde mit kalter 1%iger  $\text{HCl}$  digeriert, um das überschüssige  $\text{MgCl}_2$  zu entfernen.

Behandlung mit	Gramm im Filtrat			Mole pro 4 Mol $\text{SiO}_2$	
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$
$\frac{1}{4}$ Stunde gek. $\text{HCl}$ , 5%, 50 cm <sup>3</sup> . . . . .	0,0040	0,0052	0,0041	3,056	6,112
Dasselbe, 12% . . . . .	0,0066	0,0125	0,0071	4,464	6,410
Dasselbe, 12% . . . . .	0,0060	0,0107	0,0039	4,203	3,873
$\text{NaOH}$ , 1%, 1 Stunde Wasserbad . . . . .	0,0813	0,0041	0,0006	0,116	0,044
Summe bzw. Mittel . . .	0,0979	0,0325	0,0157	0,782	0,956

Die Analyse des Rückstandes ergab pro 4 Mol  $\text{SiO}_2$  1,087 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,192 Mol  $\text{MgO}$ , 0,210 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus diesem Versuch geht hervor, daß aus dem Reaktionsprodukt mit Säuren vornehmlich Al und Mg herausgelöst werden; berechnet pro 4 Mol  $\text{SiO}_4$  immer weit mehr als 1 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$ . Es wird dadurch erklärlich, warum fast alle nur mit Säuren behandelten Reaktionsprodukte stets etwas weniger als 1 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pro 4  $\text{SiO}_2$  enthalten. Wird das mit Säuren vorbehandelte Produkt dann aber mit 1%iger Natronlauge auf dem Wasserbade 1 Stunde digeriert, so löst sich jetzt die bei der Säurebehandlung freigewordene Kieselsäure auf; es geht dann stets etwas mehr Kieselsäure in Lösung, als dem vorher durch Säuren gelösten Aluminium entspricht. Und darum enthalten alle nach dem Kochen mit Säuren noch mit  $\text{NaOH}$  behandelten Substanzen, die durchreagiert waren, etwas mehr als 1 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  pro 4  $\text{SiO}_2$ .

Bei einem Versuch wurde das Reaktionsprodukt, das mit einer  $\text{MgCl}_2$ -Menge hergestellt war, die nicht ausreichte, um den Pyrophyllit ganz einzuhüllen und daher nur 0,3 Mol  $\text{MgO}$  enthielt, zweimal analysiert. Das erstemal nach der Säurebehandlung und das zweitemal nach dem Digerieren mit 1%iger  $\text{NaOH}$ . Es ergaben sich folgende Resultate:

	$\Sigma$ %	Mole pro 4 Mol $\text{SiO}_2$		
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{H}_2\text{O}$
1	99,03	0,776	0,300	0,368
2	99,67	1,013	0,325	0,149

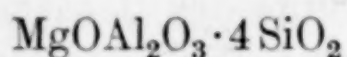
Bei der NaOH-Behandlung nimmt also erstens der Al- und Mg-Gehalt zu, weil der Gehalt an  $\text{SiO}_2$  kleiner wird, andererseits aber der Wassergehalt um mehr als die Hälfte ab. Es ist daraus zu schließen, daß der bei allen Reaktionsprodukten, auch bei denen mit MgO bei 1000° erhaltenen, vorhandene Wassergehalt und die Abweichung von der idealen Zusammensetzung auf Zersetzungsprodukte zurückzuführen ist, die beim Reinigen des Analysenmaterials entstehen.

Schließlich schien bei den mit  $\text{MgCl}_2$  ausgeführten Versuchen noch die Klärung einer Frage nötig. In einigen Reaktionsprodukten waren neben den opaken auch ein kleiner Teil glitzernder Blättchen enthalten. Es fragte sich, was die glitzernden Blättchen bedeuten. Beide Arten von Teilchen lassen sich auf Grund ihres verschiedenen spezifischen Gewichtes mit einer Mischung von Bromoform und Alkohol in zwei Fraktionen trennen, von denen die leichtere die glitzernden, die schwerere die opaken Teilchen enthält. Bei einem Versuch ergab sich folgende Zusammensetzung pro 4 Mol  $\text{SiO}_2$

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{H}_2\text{O}$
a) Glitzernde Blättchen . . . . .	1,119	0,619	0,253
b) Opake Blättchen . . . . .	1,273	1,386	0,211

Der Überschuß des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und beim zweiten Versuch auch der des MgO über ein Mol hinaus ist wieder auf die Behandlung mit NaOH zurückzuführen.

Aus diesen Versuchen scheint mir der Schluß berechtigt, daß die Reaktion des Pyrophyllits mit Magnesiumchlorid und Magnesiumoxyd in der Hauptreaktion zu einer definierten Verbindung der Zusammensetzung



führt und daß alle von diesem Molarverhältnis abweichenden Befunde auf Nebenreaktionen mit  $\text{MgCl}_2$  und sekundäre Veränderungen des Reaktionsproduktes beim Reinigen der Substanz zurückzuführen sind.



## II. Das Verhalten des Pyrophyllits gegen die Chloride von $\text{Co}^{\text{II}}$ ( $\text{Ni}$ , $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) und $\text{Mn}^{\text{II}}$ und die Chloride und Oxyde von $\text{Cu}^{\text{II}}$ , $\text{Zn}$ , $\text{Cd}$ und $\text{Ca}$

Falls man aus der im ersten Teil beschriebenen Bildung des Magnesium-Aluminium-Silikates  $\text{MgOAl}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  aus dem Pyrophyllit  $\text{H}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  rein formal den Schluß zieht, daß die Wasserstoffatome durch Magnesium ersetzt sind, also eine Salzbildung eingetreten ist, so sollten auch beliebige andere zweiwertige Metalle, in geeigneter Form zur Reaktion gebracht, eine entsprechende Verbindung bilden. Falls aber, wie ich annehme, das Magnesiumoxyd in das Gitter des entwässerten Pyrophyllits einwandert, so wäre zu erwarten, daß ganz analoge Reaktionen mit  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}$  und  $\text{Ni}$  eintreten, denn gerade diese Metalle vermögen das Magnesium in Silikaten streng isomorph zu ersetzen. Denkbar wäre eine entsprechende Reaktion evtl. für zweiwertiges Mangan und auch für zweiwertiges Kupfer, das zwar nur selten in Silikaten, in Glimmern allerdings überhaupt nicht auftritt. Das Verhalten von Zink ist nicht vorauszusehen, denn eine Isomorphie zwischen Zink und Magnesium ist zwar vorhanden, aber nicht sehr streng. Einen vollständig anderen Reaktionsmechanismus sollte man — immer unter Voraussetzung der Einwanderung von Oxyden in das Gitter des wasserfreien Pyrophyllits — bei Calcium und Cadmium erwarten, die ihrer großen Ionenradien wegen das Magnesium gewöhnlich nicht isomorph ersetzen.

### A. Versuche mit $\text{Co}$ , $\text{Ni}$ und $\text{Fe}^{\text{II}}$

Mit  $\text{CoCl}_2$  wurden Versuche in genau derselben Art wie mit Magnesiumchlorid angestellt, nur daß nicht das Ammonium-Doppelsalz des  $\text{CoCl}_2$ , sondern direkt fast entwässertes  $\text{CoCl}_2$  auf den eingewogenen Pyrophyllit geschichtet und dann in der Xylolpistole über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet wurde. Die Reaktion mit  $\text{CoCl}_2$  verläuft der mit  $\text{MgCl}_2$  vollständig analog, es entweicht  $\text{HCl}$ , die Blättchen des Pyrophyllits bleiben erhalten, werden aber durch und durch „tief cobaltblau“ gefärbt. Bei der Reaktion muß ein großer Überschuß von  $\text{CoCl}_2$  verwendet werden, da es im Stickstoffstrom leicht sublimiert. Auch hier sind die Reaktionsprodukte chlorhaltig und zeigen einen Glühverlust von durchschnittlich 0,6%. Auf Einzelheiten braucht nicht weiter eingegangen zu werden, da alle bisherigen Ergebnisse den beim Magnesium gefundenen entsprechen.

Die Molekularverhältnisse bei drei analysierten Reaktionsprodukten ergaben sich zu

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	H <sub>2</sub> O
4,000	1,131	0,937	?
4,000	1,021	0,809	0,128
4,000	1,036	0,981	?

also sehr angenähert wie 4 : 1 : 1, woraus hervorgeht, daß auch CoO in äquimolarer Menge in den Pyrophyllit eintritt.

Ganz entsprechend scheint sich **NiCl<sub>2</sub>** zu verhalten; hier ist die Reaktion aber nur schwer durchzuführen, da das NiCl<sub>2</sub> zum allergrößten Teil aus dem Reaktionsgefäß heraussublimiert, bevor es mit dem Pyrophyllit reagiert hat. Nach der Behandlung des Produktes ist der Pyrophyllit an einzelnen Stellen der Blättchen rein apfelgrün gefärbt, so daß auch mit NiCl<sub>2</sub> eine Reaktion eintreten scheint. Bisher habe ich aber eine für die Analyse ausreichende Substanzmenge noch nicht hergestellt.

Ähnlich sind die Ergebnisse mit **FeCl<sub>2</sub>**, das mit dem Pyrophyllit zu einer hell graugrünen Substanz reagiert. Das Reaktionsgut war aber durch säureunlösliche Eisenoxyde verunreinigt, und eine nähere Untersuchung dieser Reaktion wurde vorläufig nicht durchgeführt.

#### B. Versuche mit Mn<sup>II</sup>.

Anders als das MgCl<sub>2</sub> und CoCl<sub>2</sub> verhält sich das **MnCl<sub>2</sub>**. Es gibt zwar mit dem Pyrophyllit ein Reaktionsprodukt. Es hat rosa Farbe und enthält relativ viel Wasser und kein Chlor. Die Reaktion verläuft aber ganz anders als beim Co und Mg, denn die rosafarbene Substanz enthält nur sehr wenig Mn und viel zu wenig Al. Bei zwei Analysen wurde folgendes Molekularverhältnis pro 4SiO<sub>2</sub> gefunden:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	H <sub>2</sub> O
0,841	0,267	0,664
0,652	0,195	0,458

Über die Bedeutung dieser Ergebnisse, die gewisse Ähnlichkeit mit den weiter unten beschriebenen haben, die bei der Einwirkung von CaCl<sub>2</sub> auf Pyrophyllit erhalten werden (vgl. S. 382) und über den Mechanismus, der zu diesen Produkten führt, ist nichts Sicheres auszusagen, bevor nicht weitere Versuche angestellt sind.

#### C. Versuche mit CuCl<sub>2</sub> und CuO

Ebenso schlecht wie das NiCl<sub>2</sub> reagiert das **CuCl<sub>2</sub>** mit Pyrophyllit, da es vor dem Eintritt der Reaktion absublimiert. Leicht reagiert der Pyrophyllit aber mit **CuO** im festen Zustand. Die Versuche wurden in einem Tiegel aus unglasiertem Porzellan ausgeführt, welches sich als ein Material erwies, das vom Reaktionsgut nicht angegriffen wird.

Das CuO verhält sich dem Pyrophyllit gegenüber verschieden, je nachdem, ob es bei höherer oder niedriger Temperatur zur Reak-



tion gebracht wird. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß der Pyrophyllit mit etwa 10 Mol CuO in einer Achatschale fein verrieben, mit dem Pistill in den Tiegel gepreßt und dann in den auf die Versuchstemperatur geheizten elektrischen Ofen gebracht wurde. Nach jeweils einer Stunde wurde der Tiegel aus dem Ofen genommen, die Substanz frisch verrieben, wieder in den Tiegel gepreßt, geglüht usw.

Bei einer Reaktionstemperatur von 800—900° schreitet die Reaktion nur langsam vorwärts, das Reaktionsgut backt schwach zusammen und der Pyrophyllit färbt sich nach und nach lehm Braun. Aber auch nach 12maligem Glühen ist noch ein erheblicher Teil des Pyrophyllits in Form sehr kleiner, farbloser Blättchen zu erkennen. Eine bei 900° 12mal geglühte Probe, die noch viel nicht umgesetzten Pyrophyllit enthielt, ergab nach dem Auskochen mit Salzsäure das unter Nr. 1 angegebene Molekularverhältnis.

Nr.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	H <sub>2</sub> O
1	4,000	1,043	0,364	0,054
2	4,000	1,019	0,694	0,000

Sehr viel schneller reagiert der Pyrophyllit bei 1000° mit CuO. Hier ist das Reaktionsgut fest gebacken und schon nach 6maligem Glühen sind alle weißen Teilchen verschwunden, aber gleichzeitig mit dem braunen Reaktionsprodukt tritt eine schwarze Substanz auf, die in Säuren unlöslich ist. Die schwarzen Teilchen sind spezifisch sehr schwer und können von der lehm Braunen Substanz mit Bromoform-Alkohol getrennt werden. Die braune Fraktion eines Versuches hatte nach 6maligem Glühen die unter Nr. 2 angegebene Zusammensetzung. Es scheint also, als ob auch das CuO mit dem Pyrophyllit reagiert; ein Produkt mit einem Mol CuO zu erhalten, ist mir bisher aber nicht gelungen. Außerdem zeigt die gleichzeitige Bildung des schwarzen Stoffes an, daß die Einwirkung des CuO auf den Pyrophyllit weniger einfach ist als die mit Magnesium und Kobalt.

Besonders merkwürdig ist es, daß das Reaktionsprodukt des Pyrophyllits mit CuO lehm Braune Farbe hat, was unverständlich wäre, wenn das Kupfer als Ion in den Pyrophyllit eintritt. Vielleicht ist das bisher nicht ganz durchsichtige Verhalten des Kupferoxyds und die braune Farbe des Produktes — worauf mich Herr Professor V. M. GOLDSCHMIDT bei einem Besuch in Göttingen gesprächsweise aufmerksam machte — darauf zurückzuführen, daß das Kupfer gar nicht als Ion in das Pyrophyllitgitter eintritt, sondern in bisher

nicht geklärter Art und Weise als feinverteiltes CuO eingelagert wird. Diese Frage wurde aber bisher nicht näher untersucht und muß daher noch offen bleiben.

#### D. Versuche mit $\text{ZnCl}_2$ und $\text{ZnO}$

Übersichtlicher ist wieder das Verhalten des  $\text{ZnO}$  gegen Pyrophyllit, das aber prinzipiell verschieden von dem des  $\text{MgO}$  und  $\text{CoO}$  ist.

Da das  $\text{ZnCl}_2$  schon kurz oberhalb  $700^\circ$  siedet und schon bei  $600^\circ$  zu sublimieren anfängt, tritt es mit dem Pyrophyllit kaum in Reaktion. Ein bei  $680^\circ$  durchgeführter Versuch ergab folgendes Molekularverhältnis:

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2$	$\frac{\text{ZnO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 - 1}$
4,000	1,207	0,271	0,000	0,000	1,32

Die Reaktion ist also nur zu einem kleinen Teil vor sich gegangen, und es wurde daher das Verhalten des Pyrophyllits gegenüber  $\text{ZnO}$  untersucht. Die Versuche wurden genau wie die mit  $\text{CuO}$  bei  $1000^\circ$  durchgeführt. Es ergaben sich folgende Resultate:

Zur Reaktion gebracht		Reaktionsdauer	% gef.	Mole pro 4 Mol $\text{SiO}$			$\frac{\text{ZnO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 - 1}$
g Pyrophyllit	g $\text{ZnO}$			$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	
1,0	2,0	12 × 1 Stunde	99,69	1,721	0,889	0,054	1,23
1,18	3,14	12 × 1 „	100,54	1,937	1,295	0,045	1,38
0,96	3,49	11 × 1 „	101,68	2,168	1,585	0,086	1,36
0,88	6,19	20 × 1 „	99,76	6,398	5,772	?	1,07

Es zeigt sich, daß der Zinkoxydgehalt in den Reaktionsprodukten, die durch Kochen des Reaktionsgutes mit verdünnter Salzsäure und z. T. durch darauffolgendes Digerieren mit 1%iger Natronlauge gereinigt waren, von 0,9 auf 5,8 Mol  $\text{ZnO}$  pro 4  $\text{SiO}_2$  zunimmt. Gleichzeitig mit dem Gehalt an  $\text{ZnO}$  wächst aber auch der an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bis auf 6,4 Mol. Es ist daraus zu schließen, daß das Reaktionsprodukt nicht einheitlich ist. Es besteht aus einem Gemisch von unverändertem Pyrophyllit und Zinkspinell. Denn der Quotient aus den Molen  $\text{ZnO}$  und der um 1 verminderten Molzahl des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (d. i. der Aluminiumoxydgehalt, der nicht als Pyrophyllit an Kieselsäure gebunden ist) schwankt zwischen den Werten 1,07 und 1,38, was darauf hinzuweisen scheint, daß sich bei der Reaktion eine feste —

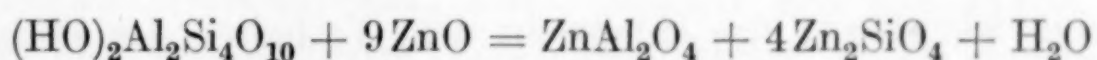


vielleicht annähernd gesättigte — Lösung von Zinkoxyd in Zinkspinell  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  bildet. Daneben müßte dann aus dem Pyrophyllit primär freie Kieselsäure entstehen, die aber nach den Untersuchungen von A. PABST<sup>1)</sup> unter den gegebenen Temperaturbedingungen mit dem überschüssigen  $\text{ZnO}$  zu Zinkorthosilikat  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  zusammenzutreten sollte. Tatsächlich ist es so, und dies ließ sich leicht beweisen, da — wie ich durch einen besonderen Versuch feststellte, — das nach PABST hergestellte  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  von 5%iger Essigsäure nicht, von verdünnter  $\text{HCl}$  aber leicht gelöst wird, und Zinkspinell in Salzsäure vollkommen unlöslich ist. Ein Lösungsversuch bei dem nach Versuch 5 Tabelle 1 hergestellten Produkt lieferte folgendes Ergebnis:

Substanz, behandelt mit	g in Lösung			Molekularverhältnis in Lösung		
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZnO}$
5% Essigsäure, über Nacht . .	0,0368	—	sehr viel	—	—	—
2% $\text{HCl}$ , 3 Stunden kalt . . .	0,4305	—	1,1779	1,000	—	2,019
5% $\text{HCl}$ , $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht .	0,0032	—	—	—	—	—
1% $\text{NaOH}$ , 1 Stunde Wasserbad	0,0284	—	—	—	—	—

Es zeigt sich also, daß sich die bei der Reaktion freigewordene Kieselsäure mit  $\text{ZnO}$  zum Orthosilikat verbunden hat.

Das Zinkoxyd reagiert also mit dem Pyrophyllit bei 1000° grundsätzlich anders als das Magnesiumoxyd. Es zerstört das Gitter und bildet mit Pyrophyllit nach der Gleichung



Zinkspinell und Zinkorthosilikat.

Ähnlich wie das  $\text{ZnO}$  scheint sich übrigens auch das  $\text{ZnCl}_2$  zu verhalten, was aus dem Verhältnis  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$  im Reaktionsprodukt hervorzugehen scheint, das mit dem Werte 1,23 innerhalb der beim  $\text{ZnO}$  gefundenen Grenzen liegt.

Es fragt sich noch, ob sich das  $\text{ZnO}$  vielleicht bei tieferen Temperaturen analog zum  $\text{MgO}$  verhält und mit dem Pyrophyllit verbindet. Es wurde daher ein Versuch mit  $\text{ZnO}$  bei 750—780° und 20maligem Erhitzen angestellt. Das erhaltene Produkt entsprach aber vollkommen den bei 1000° erhaltenen, nur enthielt es zum größten Teil nicht umgesetzten Pyrophyllit.

<sup>1)</sup> A. PABST, Z. phys. Chem. A. 142 (1929), 227.

E. Versuche mit  $\text{CdCl}_2$  und  $\text{CdO}$ , mit  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaO}$ 

Wenn schon das  $\text{ZnO}$  mit dem Pyrophyllit eindeutig anders reagiert als das  $\text{MgO}$ , so waren von vornherein zum  $\text{MgO}$  analoge Reaktionen mit  $\text{CdO}$  und  $\text{CaO}$  nicht zu erwarten.

Mit  $\text{CdCl}_2$  reagiert Pyrophyllit bei  $680^\circ$  innerhalb 4 Stunden nicht. Der Pyrophyllit verliert nur sein Konstitutionswasser, aber sonst tritt keine Veränderung ein.

Glüht man Pyrophyllit aber mit  $\text{CdO}$ , so erhält man schon bei  $700^\circ$  ein stark zusammengebackenes Reaktionsprodukt, das nach einstündigem Glühen mit 2%iger  $\text{HCl}$  zu etwa 50% in Lösung geht. Der Rückstand besteht aus unverändertem wasserfreien Pyrophyllit, der keine Spur Cadmium enthält.

Bei  $1000^\circ$  ist das Backen noch stärker, und die Substanz enthält nach dreimaligem Glühen neben nicht umgesetztem Cadmiumoxyd nur Teilchen gelber Farbe.

Beim Behandeln des Reaktionsgutes mit Essigsäure löst sich zunächst das braune  $\text{CdO}$  auf, und im Gefäß setzt sich die gelbe Substanz als schwerer Bodensatz ab, der bei längerem Stehen nach und nach verschwindet. Eine Trennung der gelben von der braunen Substanz ist auf diese Weise nicht möglich, denn in dem Moment, in dem alles  $\text{CdO}$  gelöst ist, ist auch der gelbe Bodensatz verschwunden. Im Rückstand, der etwa 10% der Einwaage an Pyrophyllit beträgt, befindet sich wasserfreier Pyrophyllit, der wieder keine Spur von Cadmium enthält. Durch Cadmiumoxyd wird also der Pyrophyllit, so weit überhaupt eine Reaktion eintritt, vollkommen zerstört; das entspricht dem Verhalten des Zinkoxyds, nur daß mit  $\text{CdO}$  lauter in verdünnter Essigsäure lösliche Produkte gebildet werden.

Vielleicht läßt sich diese Beobachtung gelegentlich bei Silikatanalysen verwenden, bei denen man einen Aufschluß mit Calcium- oder Alkalicarbonaten vermeiden will.

Schließlich verhält sich das  $\text{CaO}$  dem  $\text{CdO}$  ganz analog. Mit  $\text{CaCl}_2$  tritt kaum Reaktion ein, allerdings entweicht beim Erhitzen mit  $\text{CaCl}_2$  über  $800^\circ$  etwas Aluminium aus der Substanz. Das Reaktionsprodukt enthält etwas (0,078 bzw. 0,120 Mol)  $\text{CaO}$ , 0,936 bzw. 0,888 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und relativ viel Wasser (0,215 bzw. 0,335 Mol) pro 4 Mol  $\text{SiO}_2$ , aber kein Chlor — ähnlich wie es bei den Reaktionen mit  $\text{MnCl}_2$  gefunden wurde.

Bei viermaligem Glühen mit  $\text{CaO}$  bei  $1000^\circ$  entsteht ein schwach gebackenes Reaktionsprodukt, das zu etwa 60% (berechnet auf



Pyrophyllit) in kalter 1%iger Salzsäure löslich ist. Der unlösliche Rückstand besteht aus wasser- und calciumfreiem Pyrophyllit.

Auch **CaO** tritt also nicht in das Gitter des Pyrophyllits ein, sondern bewirkt, soweit es überhaupt reagiert, genau wie das **CdO** eine vollständige Zersetzung des Kristallgitters. Gerade diese Eigenschaft des **CaO** wird ja bei den Silikataufschlüssen mit **CaCO<sub>3</sub>** verwendet.

#### F. Zusammenfassung

Aus den im Vorhergehenden beschriebenen Versuchen ist zu schließen, daß zwischen 700 und 1000° im Pyrophyllit  $(\text{HO})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$  die beiden Wasserstoffatome gegen **Mg** und **Co<sup>II</sup>** und wahrscheinlich auch gegen **Ni** und **Fe<sup>II</sup>** ausgetauscht werden können. Es wurde nachzuweisen versucht, daß dieser Austausch nicht direkt erfolgt, sondern daß der Pyrophyllit primär das Konstitutionswasser abgibt und daß die Bildung der Verbindungen  $\text{MeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  auf dem sekundären Ersatz dieses Konstitutionswassers durch **MgO** und **CoO** beruht. Einige Abweichungen von der idealen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte sind auf Nebenreaktionen und sekundäre Umwandlungen zurückzuführen. Mit **CuO** entsteht eine kupferhaltige Verbindung lehmbrauner Farbe und bei höherer Temperatur daneben noch ein schwarzes Reaktionsprodukt, deren Naturen noch nicht näher aufgeklärt sind. Durch Zinkoxyd wird der Pyrophyllit zu Zinkspinell und Zinkorthosilikat aufgespalten, ähnlich wirkt anscheinend **ZnCl<sub>2</sub>**. Von **MnCl<sub>2</sub>**, **CdO**, **CaCl<sub>2</sub>** und **CaO** wird er in undefinierter Weise zerstört, **CdCl<sub>2</sub>** reagiert mit Pyrophyllit nicht.

Die hier beschriebenen Versuchsergebnisse stehen mit der von L. PAULING<sup>1)</sup> vorgeschlagenen und durch die röntgenographische Strukturuntersuchung des Muskowits von JACKSON und WEST<sup>2)</sup> sehr wahrscheinlich gemachten Struktur des Pyrophyllits im Einklang. Nach den Ergebnissen dieser Forscher sind im Pyrophyllit freie Stellen enthalten, zu denen durch Austritt des Wassers ein freier, weiträumiger Zugang geschaffen wird. Die Zahl dieser freien Stellen ist halb so groß wie die Zahl der Aluminiumatome, und sie liegen im Zentrum eines Oktaeders aus Sauerstoffteilchen bzw. Hydroxylgruppen. Es ist daher verständlich, daß der wasserfreie Pyrophyllit gerade ein Mol von Oxyden solcher Metalle aufnimmt, die in Silikaten üblicherweise die Koordinationszahl 6 dem Sauer-

<sup>1)</sup> L. PAULING, Proc. Nat. Acad. **16** (1930), 123.

<sup>2)</sup> W. W. JACKSON u. J. WEST, Z. Kristallogr. **76** (1930), 211.

stoff gegenüber haben. Das Zink, das — soweit bekannt — in Silikaten mit der Koordinationszahl 4 auftritt, ruft beim Eintritt ins Gitter eine Zerstörung desselben hervor.

Die leichtere Angreifbarkeit des magnesiumoxydhaltigen Reaktionsproduktes läßt sich durch Aufweitung des Gitters beim Eintritt dieser relativ großen Ionen deuten. Es entspricht dies der Tatsache, daß alle magnesiumhaltigen Mineralien der Glimmerreihe von Säuren viel leichter angegriffen werden als die magnesiumfreien. Die Calcium- und Cadmium-Ionen haben normalerweise in Silikaten eine Koordinationszahl größer als 6<sup>1)</sup> und bewirken daher entweder direkt eine Zerstörung des Gitters oder eine überaus leichte Zersetzlichkeit der evtl. gebildeten Reaktionsprodukte. Diese Deutung, die aus Mangel an apparativen Hilfsmitteln röntgenographisch bisher nicht nachgeprüft werden konnte, soll durch weitere chemische Untersuchungen auf ihre Stichhaltigkeit untersucht werden. Zunächst sollen analoge Versuche ausgeführt werden mit Talk, bei dem die den freien Stellen im Pyrophyllit entsprechenden Punkte besetzt sind, und mit Muskowit, der dieselben freien Stellen aufweist wie der Pyrophyllit.

Die vorliegenden Untersuchungen sind mit Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, für deren Bereitstellung ich auch an dieser Stelle ergebenst danke.

---

<sup>1)</sup> Vgl. W. L. BRAGG, Z. Kristallogr. **74** (1930), 288 u. V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. d. Min., Krist. u. Petr. **1931**, 1519.

**Berlin**, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. April 1933.



## Revision des Atomgewichts des Ytterbiums Analyse des Ytterbiumtrichlorids

Von O. HÖNIGSCHMID und H. STRIEBEL

Der in der internationalen Atomgewichtstabelle aufgeführte Wert für das Atomgewicht des Ytterbiums  $\text{Yb} = 173,5$  geht zurück auf die Bestimmung des Verhältnisses  $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} : \text{Yb}_2\text{O}_3$  durch BLUMENFELD und URBAIN<sup>1)</sup> aus dem Jahre 1914. Die internationale Atomgewichtskommission<sup>2)</sup> hat 1916 diesem Wert den Vorzug gegeben vor dem bis dahin gültigen Atomgewicht  $\text{Yb} = 173,0$ , das C. AUER VON WELSBACH<sup>3)</sup> 1913 als Mittel von drei, mit allen Details mitgeteilten Analysen seines reinsten Aldebaraniumsulfats gefunden hatte. Eine Begründung dieser Entscheidung gibt die Kommission nicht, obwohl diese um so nötiger gewesen wäre, als ihr offensichtlich lediglich die oben erwähnte vorläufige Mitteilung von BLUMENFELD und URBAIN vorlag, in welcher der Fortgang der durch fraktionierte Kristallisation der Nitrate bewirkten Trennung der Ytterbinerden durch Messung des Magnetisierungskoeffizienten der einzelnen Fraktionen verfolgt wird, und die nur zum Schluß kurz, ohne nähere Angaben über die angewandte Bestimmungsmethode und deren Einzelergebnisse, besagt, daß das Atomgewicht derjenigen Fraktion, die als reines Ytterbium angesprochen werden muß, weil bei weiterer Fraktionierung der Magnetisierungskoeffizient keine Änderung erfährt, zu 173,54 gefunden wurde. Erst 1920 bringt F. W. CLARKE in seinen „Recalculations of atomic weights“ das Zahlenmaterial der von BLUMENFELD und URBAIN ausgeführten Einzelbestimmungen, das ihm von URBAIN in einer privaten Mitteilung zur Verfügung gestellt worden war. Seither wurde keine Neubestimmung durchgeführt und CLARKE bemerkt 1920 in seinem Resümee, daß keine der bis dahin vorliegenden Bestimmungen als endgültig anzusehen sei und er schlägt für das Ytterbium die abgerundete Zahl 173 vor,

<sup>1)</sup> J. BLUMENFELD u. G. URBAIN, Compt. rend. 159 (1914), 323.

<sup>2)</sup> Ber. d. Internat. At.-Gew.-Komm., Ber. 49 (1916), 3.

<sup>3)</sup> C. AUER V. WELSBACH, Monatsh. 34 (1913), 1728.

die er für ebenso wahrscheinlich hält, wie irgendeine andere, die gewählt werden könnte.

Unter diesen Umständen war es natürlich, daß eine Revision dieses Atomgewichts vorgenommen werden mußte, sobald genügende Mengen eines reinen Ytterbiummaterials verfügbar waren.

W. PRANDTL<sup>1)</sup> gelang es in letzter Zeit, 35 g eines Ytterbiumoxyds zu isolieren, das er bei röntgenspektroskopischer Untersuchung als völlig rein erkannte. Dieses Material, dessen Gewinnung er ausführlich beschrieben hat, stellte uns PRANDTL für eine Atomgewichtsbestimmung zur Verfügung. Für die Reinheit und Einheitlichkeit des Materials müssen wir die Verantwortung ihm, dem anerkannten Fachmann auf dem Gebiete der Trennung der seltenen Erden, überlassen.

Die Bestimmung des Atomgewichts erfolgte durch die Analyse des Ytterbiumtrichlorids, da sich diese Methode bei vielen anderen seltenen Erden als die zuverlässigste und der Sulfatmethode weit überlegen erwiesen hat. Eine Schwierigkeit ergab sich dabei insofern, als sich im Verlaufe der Untersuchung zeigte, daß das Ytterbiumtrichlorid bereits bei seiner Schmelztemperatur unter Abgabe von Chlor und Bildung des Dichlorids dissoziiert. Es mußte deshalb darauf verzichtet werden, das zu analysierende Chlorid vor seiner Wägung zu schmelzen. Im übrigen erfolgte die Darstellung, Trocknung und die Analyse des Chlorids in der in unserem Laboratorium üblichen Weise.

#### Reinigung der Reagenzien

Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak und Silber wurden nach den wiederholt beschriebenen Standardmethoden<sup>2)</sup> gereinigt.

Oxalsäure. Oxalsäure „Kahlbaum zur Analyse“, die stets mit Calciumoxalat verunreinigt ist, wurde dreimal aus verdünnter destillierter Salzsäure und einmal aus reinstem Wasser umkristallisiert, und nach jeder Kristallisation in Platintrichtern mit Hilfe der Zentrifuge von der Mutterlauge getrennt. 5 g der gereinigten Säure hinterließen nach dem Verglühen im gewogenen Platintiegel keinen wägbaren Rückstand.

Chlorwasserstoff wurde durch Auftropfen von reinster konzentrierter Schwefelsäure auf „Salmiak in Stücken zur Analyse“ gewonnen.

<sup>1)</sup> W. PRANDTL, Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 13.

<sup>2)</sup> O. HÖNIGSCHMID, Z. anorg. u. allg. Chem. **140** (1924), 321.



**Reinigung des Ausgangsmaterials**

Eine Reihe von Vorversuchen hatte gezeigt, daß das Ytterbiumchlorid, welches aus dem erhaltenen Ytterbiumoxyd ohne vorhergehende Reinigung desselben gewonnen war, noch merkliche Mengen von Eisen und Calcium enthielt. Um diese Verunreinigungen völlig zu entfernen, lösten wir das Oxyd in verdünnter Salzsäure, filtrierten die Lösung durch Platin-Neubauertiegel und fällten daraus in einem Platinbecher das Oxalat. Der feinkörnige Niederschlag wurde auf einer Quarzfrittennutsche gesammelt und im elektrischen Ofen verglüht. Diese ganze Operation, als Oxalatfällung und Calcination desselben, wurde dreimal wiederholt.

**Darstellung des Ytterbiumtrichlorids**

Das reine Oxyd wurde in reinster Salzsäure gelöst, die Lösung wie oben filtriert und in einem Platinbecher unter Verwendung elektrischer Heizung stark konzentriert. Die Abscheidung des Chlorids wurde durch Sättigen der konzentrierten Lösung mit Chlorwasserstoff bewirkt. Das Gas wurde mit Hilfe eines Platintrichters auf die Oberfläche der Lösung geleitet und dabei alle Vorsorge zur Vermeidung einer Verunreinigung durch Staub getroffen. Das Salz wurde auf einer Quarzfrittennutsche scharf abgesaugt und im Vakuumexsikkator über geschmolzenem Ätzkali aufbewahrt. Probe I.

Nach einer Reihe von Analysen wurde das Ytterbium aus den Mutterlaugen der Chloridanalysen mit Ammoniak abgeschieden, zweimal als Oxalat gefällt und in der oben beschriebenen Weise in das Chlorid verwandelt. Probe II.

**Waage und Gewichte**

Zu dieser Untersuchung stand eine hochempfindliche Waage mit Mikroskopablesung von KAISER und SIEVERS, Hamburg, zur Verfügung, die wir schon öfter beschrieben haben. Der Präzisionsgewichtssatz von RUEPRECHT, Wien, war nach der Methode von RICHARDS geeicht; die ganzen Gramme waren aus Bergkristall, die Bruchgramme aus Platin gefertigt.

Sämtliche Wägungen wurden nach der Methode von BORDA mit Gegengewichten ausgeführt und für den luftleeren Raum korrigiert. Folgende Vakuumkorrekturen kamen in Anwendung.

	Spez. Gew.	Vak.-Korr. f. 1 g in mg
Quarzgewichte . . . . .	2,65	—
Silber . . . . .	10,49	— 0,318
Silberchlorid . . . . .	5,553	— 0,227
Ytterbiumtrichlorid . . . . .	3,78	— 0,129
Mittlere Luftdichte = 0,000113		25*

## Spezifisches Gewicht des Ytterbiumchlorids

Das spezifische Gewicht des pulverförmigen, vollkommen wasserfreien Ytterbiumtrichlorids wurde nach der von WULFF und HEIGL<sup>1)</sup> eingehend beschriebenen Auftriebsmethode bestimmt. Ergebnis von 3 Bestimmungen:

YbCl <sub>3</sub> im Vakuum	YbCl <sub>3</sub> in Xylol	Spez. Gew. v. YbCl <sub>3</sub> bei 25° C
0,3314	0,2562	3,771
0,1738	0,1344	3,776
0,2372	0,1837	3,795
		Mittelwert 3,781

Dichte von Xylol  $D_4^{25} = 0,856$

Es ergibt sich also für YbCl<sub>3</sub>  $D_4^{25} = 3,781$ .

## Vorbereitung des Chlorids zur Analyse

Die Erfahrungen früherer Atomgewichtsbestimmungen der seltenen Erden hatten gezeigt, daß ihre wasserhaltigen Chloride einer sehr sorgfältigen Entwässerung bedürfen. Erfolgt diese zu rasch, so daß das Salz in seinem Kristallwasser schmilzt (Schmelzpunkt für YbCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O = 153–155°<sup>2)</sup>), so findet selbst bei Gegenwart von überschüssigem Chlorwasserstoff Hydrolyse unter Bildung von Oxychlorid statt, das auch durch Erhitzen im HCl-Strom auf hohe Temperatur nicht mehr vollständig in das normale Trichlorid umgewandelt wird.

Die vollständige Entwässerung ist daran zu erkennen, daß das getrocknete Salz im Chlorwasserstoff geschmolzen werden kann, ohne daß bei nachfolgender Auflösung in Wasser auch nur Spuren von unlöslichem Oxychlorid bzw. Oxyd abgeschieden werden. Kaum wägbare Mengen desselben sind bei genauer Beobachtung des Lösungsvorganges an einer deutlich sichtbaren Trübung der konzentrierten Lösung zu erkennen.

Die Entwässerung des Chlorids wurde in der üblichen Weise in dem Einfüllapparat von RICHARDS und PARKER vorgenommen, der an ein ausgedehntes Trockensystem für Luft, Stickstoff und Chlorwasserstoff angeschlossen war. Zur Aufnahme des Salzes diente ein Platinschiffchen und zur Heizung geeichte elektrische Röhrenöfen, die über das Quarzrohr des Einfüllapparates geschoben wurden.

<sup>1)</sup> P. WULFF u. A. HEIGL, Z. phys. Chem., A, 153 (1931), 187.

<sup>2)</sup> H. C. FOGG u. C. JAMES, Journ. Amer. chem Soc 47 (1925), 301.



Die Temperatur wurde stets mit Hilfe eines Thermoelementes kontrolliert.

Folgendes Erhitzungsschema hat sich im Verlaufe der Untersuchung bewährt:

Zeit in Stdn.	Temp. in °C	Gas	Zeit in Stdn.	Temp. in °C	Gas
3—4	80	N <sub>2</sub> + HCl	3	250—300	N <sub>2</sub> + HCl
3	80—200	N <sub>2</sub> + HCl	1	300—400	N <sub>2</sub> + HCl
2	200—250	N <sub>2</sub> + HCl	1	450	N <sub>2</sub> + HCl

Das so getrocknete Chlorid konnte ohne jede Gefahr einer Oxychloridbildung geschmolzen werden.

Da die moderne Methodik der Atomgewichtsbestimmung verlangt, daß, zwecks vollständiger Entwässerung und tunlichster Verkleinerung der absorbierenden Oberfläche die zu analysierende Substanz geschmolzen zur Wägung gebracht wird, haben wir in einer Reihe von Versuchen das Ytterbiumtrichlorid nach vollständiger Entwässerung bei 450° durch rasche Steigerung der Temperatur bis zum Schmelzpunkt im Chlorwasserstoff geschmolzen. Dabei zeigte sich die überraschende Erscheinung, daß die wäßrige Lösung des geschmolzenen Chlorids stark alkalisch reagierte, während infolge weitgehender Hydrolyse saure Reaktion zu erwarten war. Weiter lieferten die Analysen solcher geschmolzener Proben sehr stark streuende Resultate, deren Abweichungen weit über die Messungsfehler hinausgingen, wie die folgenden Werte zeigen: Yb = 173,545; 173,501, 173,181 und 173,797. Dieser letzte und höchste Wert wurde erhalten mit einem Präparat, das absichtlich 4 Minuten im Schmelzfluß erhalten wurde, während wir sonst so arbeiteten, daß das erkaltete Schiffchen mit dem Chlorid in die vorher mit dem elektrischen Ofen auf die Schmelztemperatur angeheizte Zone des Quarzrohres vorgeschoben wurde, um ein rasches Schmelzen ohne unnötige Überhitzung der Substanz zu erzielen. Dieser Befund scheint unsere Vermutung zu bestätigen, daß das Trichlorid schon bei seiner Schmelztemperatur Dissoziation erleidet. Nach den Untersuchungen von JANTSCH<sup>1)</sup> und Mitarbeitern schmilzt das Ytterbiumtrichlorid bei 854° und seine Dissoziation beginnt im Hochvakuum bei 870°. Wir bemühten uns, die Schmelztemperatur möglichst genau einzuhalten, doch ist eine Überschreitung einer so hohen Temperatur um einige Grade bei unseren Versuchsbedingungen nicht zu vermeiden. Wir

<sup>1)</sup> G. JANTSCH, N. SKALLA u. H. JAWUREK, Z. anorg. u. allg. Chem. 201 (1931), 207.

möchten glauben, daß die Dissoziation schon bei der Schmelztemperatur so stark ist, daß sie die Resultate der Analysen merklich beeinflußt.

Wir waren deshalb gezwungen auf das Schmelzen des Chlorids zu verzichten und mußten uns damit begnügen, das bei 450° entwässerte Salz zur Wägung zu bringen und damit die kleine Unsicherheit in Kauf zu nehmen, die durch eine eventuelle Adsorption von Luft an der Oberfläche des porösen Salzes bedingt wird.

Nach vollendeter Trocknung wurde der Chlorwasserstoff durch reinen Stickstoff verdrängt, das Schiffchen in diesem Gas auskühlen gelassen und dann in trockenem Luftstrom in sein Wägegglas eingeschoben. Nachdem es etwa 2 Stunden im Exsikkator neben der Waage gestanden, wurde es gewogen.

#### Analyse des Ytterbiumchlorids

Das gewogene Platinschiffchen mit dem Chlorid wurde in einen 3-Liter-Erlenmeyerkolben eingeführt, der mit einem eingeschliffenen Stopfen versehen und mit etwa 200 cm<sup>3</sup> Wasser beschickt war. Dabei wurde so verfahren, daß das Wasser erst nach dem Verschließen des Kolbens mit dem Chlorid in Berührung kam, was deshalb erforderlich ist, weil die Hydratisierung des pulverförmigen Salzes sehr heftig unter starker Nebelbildung und großer Wärmeentwicklung erfolgt. Nachdem die HCl-Nebel verschwunden waren, wurde der Kolben geöffnet, das leere Schiffchen sorgfältig abgespült und entfernt. Die erhaltene Lösung wurde auf 1000 cm<sup>3</sup> verdünnt und mit der vorbereiteten etwa n/10-Silberlösung gefällt. Die Analyse erfolgte in üblicher Weise durch Ermittlung der beiden Verhältnisse YbCl<sub>3</sub> : 3Ag : 3AgCl mit Hilfe des Nephelometers.

#### Verhältnis YbCl<sub>3</sub> : 3Ag

Nr.	Probe	YbCl <sub>3</sub> i. Vak.	Ag i. Vak.	YbCl <sub>3</sub> : 3 Ag	At.-Gew. v. Yb
1	I	2,07410	2,40255	0,86329	173,025
2	I	1,71782	1,98986	0,86329	173,023
3	I	1,81933	2,10732	0,86334	173,040
4	I	2,33706	2,70695	0,86336	173,045
5	I	2,31349	2,67968	0,86335	173,042
6	I	2,78037	3,22053	0,86333	173,036
7	II	2,08726	2,41783	0,86328	173,020
8	II	1,81001	2,09650	0,86335	173,043
9	II	2,53341	2,93447	0,86333	173,036
		19,47285	22,55569	0,86332	173,037



Diese neun Analysen geben als Mittelwert für das Atomgewicht den  $Y = 173,037$  mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von  $\pm 0,007$ .

Es verbrauchten im ganzen 19,47285 g  $YbCl_3$  zur Fällung des Chlorions 22,55564 g Ag, woraus sich das Verhältnis  $YbCl_3 : 3 Ag = 0,86332$  und das Atomgewicht des Ytterbiums zu  $Yb = 173,037$  berechnet.

Verhältnis  $YbCl_3 : 3 AgCl$ 

Nr.	Probe	$YbCl_3$ i. Vak.	$AgCl$ i. Vak.	$YbCl_3 : 3 AgCl$	At.-Gew. v. Yb
1a	I	2,07410	3,19205	0,64977	173,037
2a	I	1,71782	2,64378	0,64976	173,033
3a	I	1,81933	2,79979	0,64981	173,054
4a	I	2,33706	3,59653	0,64981	173,054
5a	I	2,31349	3,56054	0,64976	173,032
6a	I	2,78037	4,27915	0,64975	173,029
7a	II	2,08726	3 21248	0,64973	173,022
8a	II	1,81001	2,78551	0,64979	173,048
9a	II	2,53341	3,89892	0,64977	173,038
		19,47285	29,96873	0,64977	173,039

Als Mittel dieser neun Bestimmungen des Verhältnisses  $YbCl_3 : 3 AgCl$  ergibt sich das Atomgewicht des Ytterbiums zu  $Yb = 173,039$  mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von  $\pm 0,009$ .

Es gaben 19,47285 g  $YbCl_3$  bei der Fällung mit Silberion 29,96875 g  $AgCl$ , woraus sich das Verhältnis  $YbCl_3 : 3 AgCl = 0,64977$  und das Atomgewicht  $Yb = 173,038$  berechnet.

Als Mittel aller 18 Analysen folgt für das Atomgewicht des Ytterbiums der Wert  **$Yb = 173,04$** .

## Diskussion der Resultate

Bei unseren Analysen kam reines, scharf getrocknetes Ytterbiumchlorid zur Verwendung, das wegen der bereits bei seiner Schmelztemperatur einsetzenden Dissoziation nicht vor der Wägung geschmolzen werden durfte. Die Gefahr, daß das bis auf  $450^\circ$  erhitze Salz noch Spuren von Wasser enthalten haben kann, ist sehr gering. Für diese Annahme spricht jedenfalls die Tatsache, daß das in der oben beschriebenen Weise getrocknete Salz ohne Oxychloridbildung geschmolzen werden kann, während Vorversuche zeigten, daß ein rascher und weniger sorgfältig getrocknetes Salz infolge spurenweisen Wassergehaltes beim Schmelzen im Chlorwasserstrom unter Bildung unlöslichen Oxychlorids bzw. Oxyds hydrolysiert wird. Wir glauben deshalb berechtigt zu sein, das von uns in der vor-

beschriebenen Weise getrocknete und zur Ausführung der Atomgewichtsbestimmung verwendete Ytterbiumchlorid als vollkommen wasserfrei ansprechen zu dürfen.

Der von uns ermittelte Atomgewichtswert 173,04 ist um eine halbe Einheit niedriger als der derzeit international gültige 173,5, der auf den Bestimmungen von BLUMENFELD und URBAIN basiert. Hingegen stimmt unser Wert mit den Bestimmungen von C. AUER v. WELSBACH überein, die  $\text{Yb} = 173,009$  ergaben. BLUMENFELD und URBAIN äußern die Vermutung, daß AUER's Ytterbium noch Thulium enthalten habe und dadurch ein zu niedriges Atomgewicht vorgetäuscht worden sei. Da unser von W. PRANDTL hergestelltes Ytterbiummaterial sicher frei war von Thulium und anderen leichteren seltenen Erden, liegt die Vermutung nahe, daß entweder URBAIN's Ytterbium damals noch das schwerere Cassiopeium enthielt oder daß die von ihm zur Atomgewichtsbestimmung angewandte Sulfatmethode wie in manchen anderen Fällen versagte.

#### Zusammenfassung

Es wurde eine Methode zur Analyse des reinen, wasserfreien Ytterbiumtrichlorids ausgearbeitet und das spezifische Gewicht des Salzes zu 3,781 bestimmt.

Die Analyse des Chlorids, ausgeführt durch Ermittlung der beiden Verhältnisse  $\text{YbCl}_3 : 3\text{Ag} : 3\text{AgCl}$ , ergab als Mittel von 18 Bestimmungen den Atomgewichtswert  $\text{Yb} = 173,04$ , wobei  $\text{Ag} = 107,880$  und  $\text{Cl} = 35,457$  angenommen wurden.

**München**, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1933.



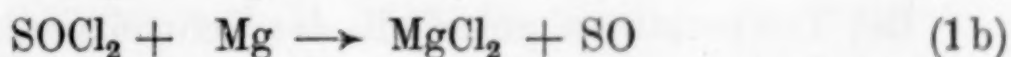
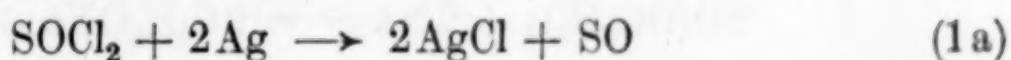
## Zur Kenntnis des Schwefelmonoxydes

VON ERHARD GRUNER

P. W. SCHENK<sup>1)</sup> beschrieb kürzlich Darstellung und Eigenschaften des Schwefelmonoxydes SO bzw. eines Polymeren davon und erkannte es als das Anhydrid der Thioschwefelsäure. Gelegentlich der Nachprüfung der kurzen Angaben von H. GALL<sup>2)</sup>, der Schwefelmonoxyd in 80%iger Ausbeute aus Thionylchlorid und metallischem Silber bzw. Magnesium erhalten zu haben glaubt, wurde diese Feststellung vor etwa Jahresfrist auch von mir im hiesigen Laboratorium gemacht. Für die Arbeiten F. FOERSTER's und seiner Mitarbeiter war die Kenntnis des Schwefelmonoxydes von um so größerer Bedeutung, als bei der autokatalytischen und katalytischen Zersetzung der schwefligen Säure<sup>3)</sup> Schwefelmonoxyd als unbeständiges Zwischenprodukt angenommen werden mußte. Ohne die SCHENK'sche Darstellungsweise von SO zu berühren, seien im folgenden einige Reaktionen besprochen, bei denen zweifellos Schwefelmonoxyd, wenn auch nur in kleinen Mengen, nachweisbar entsteht.

### I. Bildung von SO aus Thionylchlorid und Silber nach H. Gall

Infolge des völligen Fehlens experimenteller Angaben bei H. GALL war es notwendig, zunächst die Bedingungen zu suchen, bei denen die Reaktionen



vor sich gehen können. Dabei zeigte es sich, daß beim Arbeiten bei Zimmertemperatur und oberhalb derselben selbst bei Abwesenheit von Luft Schwefeldioxyd entwickelt wird, und daß sich das Gemisch von Thionylchlorid und Silber unter Bildung von Schwefel-

<sup>1)</sup> P. W. SCHENK, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 150.

<sup>2)</sup> H. GALL, Z. angew. Chemie **41** (1928), 683.

<sup>3)</sup> F. FOERSTER, F. LANGE, O. DROSSBACH u. W. SEIDEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **128** (1923), 245; F. FOERSTER u. E. HAUFÉ, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1928), 17; F. FOERSTER u. E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **203** (1932), 245.

silber schwarz, bei Verwendung von Magnesium durch Ausscheidung von elementarem Schwefel gelb färbte. Das konnte durch eine Zerfallsreaktion des Schwefelmonoxydes nach

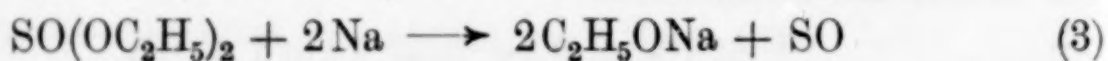


gedeutet werden. Andererseits ist die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Silber bzw. Magnesium und flüssigem oder gasförmigem Thionylchlorid unterhalb Zimmertemperatur wiederum so gering, und die Reaktion so unvollständig, daß sich im Kondensat, das zu einem kleinen Teile aus Schwefelmonoxyd, zum größten Teile aber aus Schwefeldioxyd bestand, stets auch reichliche Mengen von nicht umgesetztem Thionylchlorid befanden, die bei der Untersuchung recht störend wirkten. Das war auch dann der Fall, wenn man die Zuführung des Thionylchlorides zum Silber, das in vielfachem Überschuß vorlag, so vornahm, daß es vom Boden des Reaktionsgefäßes her in kleinen Portionen vom Silber aufgesogen wurde bzw. gasförmig von unten her eintrat. Auch das Einschalten mehrerer mit Silber gefüllter Röhren zwischen Reaktionsgefäß und Kondensationsraum brachte darin keine Änderung. Als Silber eignete sich am besten das sogenannte „molekulare Silber“, dargestellt durch elektrolytische Reduktion feinst verteilten Silberchlorides.<sup>1)</sup> Unter diesen Umständen scheint die Reaktion von GALL nicht geeignet zu sein, zur präparativen Darstellung von Schwefelmonoxyd zu dienen.

## 2. Andere Bildungsweisen von SO

Formelmäßig wäre die Darstellung von Schwefelmonoxyd auch auf den folgenden Wegen möglich:

a) Aus Schwefeligsäure-Äthylester und Natrium gemäß



Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Natriums tritt (bei Abwesenheit von Luft) keine Reaktion ein. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt völlige Zersetzung unter Feuererscheinung und Explosion.

Bei Verwendung von Thionylchlorid an Stelle von Schwefligsäureester tritt selbst bei Temperaturen bis 150° keinerlei Reaktion ein. Eine weitere Temperatursteigerung erübrigt sich infolge der Unbeständigkeit des etwa primär entstehenden Schwefelmonoxydes.

<sup>1)</sup> M. GOMBERG u. L. H. CONE, Ber. **39** (1906), 3286.

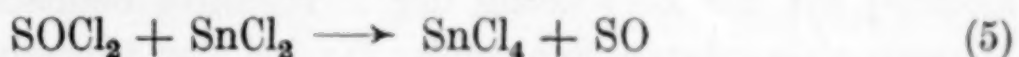


Bei höheren Temperaturen ist die Reaktion zwischen Thionylchlorid und Metallen, z. B.



schon manchmal Gegenstand der Untersuchung gewesen.<sup>1)</sup> Immerhin aber verläuft die Reaktion so, daß man Schwefeldioxyd und Schwefel als Zersetzungsprodukte von SO nach Gleichung (2) auffassen kann.

b) Durch Reduktion von Thionylchlorid mit wasserfreien Chloriden niedriger Wertigkeitsstufe, z. B.  $\text{SnCl}_2$ :

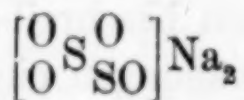


Die Reaktion zwischen diesen beiden Körpern verläuft bei gewöhnlicher Temperatur unter ziemlich starker Wärmeentwicklung, die sehr rasch zu reichlicher Bildung von Schwefel und Schwefeldioxyd Anlaß gibt. Bei Eiskühlung ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering. Trotz mehrerer vorgeschalteter Röhren mit wasserfreiem Zinnchlorür besteht das Kondensat überwiegend aus Schwefeldioxyd, kleinen Mengen Schwefelmonoxyd, aber auch erheblichen Mengen von Thionylchlorid. Letzteres offenbar deshalb, weil die Reaktion umkehrbar ist.

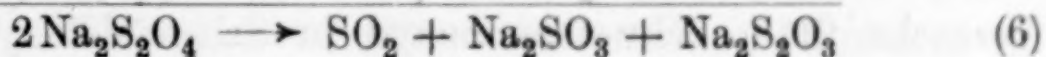
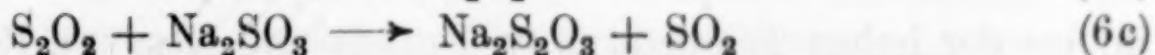
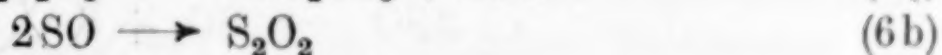
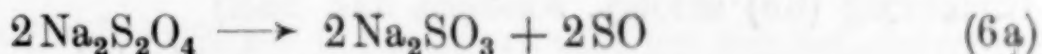
Wasserfreies Chromochlorid reagiert nicht mit Thionylchlorid.

### 3. SO als Bestandteil von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

O. v. DEINES und G. ELSTNER<sup>2)</sup> haben es wahrscheinlich gemacht, daß Natriumhyposulfit,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , als ein Natriumsulfat aufzufassen ist, bei dem ein koordinativ gebundenes Sauerstoffatom durch die ebenfalls koordinativ gebundene Gruppe SO ersetzt ist:



Nach O. v. DEINES und G. ELSTNER verläuft die thermische Zersetzung des Natriumhyposulfites nach den Gleichungen



d. h. unter primärer Abspaltung von Schwefelmonoxyd.

<sup>1)</sup> H. B. NORTH u. A. M. HAGEMAN, Journ. Am. chem. Soc. **34** (1912), 890.

<sup>2)</sup> O. v. DEINES u. G. ELSTNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 340.

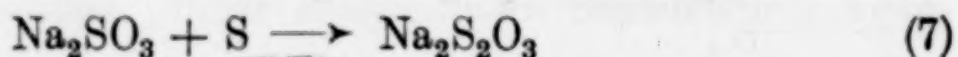
Ohne Zweifel sind diese Anschauungen im Prinzip richtig. Gewisse Umstände deuten aber darauf hin, daß die Zwischenreaktionen, die zur Bildung vor allem des Thiosulfates führen, in etwas anderer Weise verlaufen als dies v. DEINES und ELSTNER annehmen. Beim Abbau von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  im Vakuum werden stets geringe Mengen elementaren Schwefels beobachtet, die sich an kühleren Stellen der Apparatur kondensieren und für deren Zustandekommen v. DEINES und ELSTNER Sekundärreaktionen zwischen Schwefeldioxyd und Sulfit verantwortlich machen, ähnlich wie sie F. FOERSTER und G. HAMPRECHT<sup>1)</sup> bei der Zersetzung der Pyrosulfite beobachtet haben. Die Mengen elementaren Schwefels, die bei der thermischen Zersetzung des Hyposulfites entstehen, sind aber, wie dies v. DEINES und ELSTNER betonen, wesentlich größer als sie nach den Befunden von F. FOERSTER und G. HAMPRECHT zu erwarten gewesen wären. Ein weiterer Grund, andere Erklärungen für die Entstehung des Thiosulfates zu suchen, als dies v. DEINES und ELSTNER tun, liegt in der Tatsache, daß das Reaktionsprodukt, das während des Abbaues bei 211° (siedendes Nitrobenzol als Heizbad) dunkelgelb aussieht, beim Abkühlen aber wieder heller wird und nicht klar in Wasser löslich ist, sondern dabei eine geringe Menge feinst verteilten Schwefels ausscheidet, der sich allerdings beim Erwärmen der Lösung in dem reichlich vorhandenen Sulfit löst.

Leitet man den thermischen Abbau des Hyposulfites so, daß die entbundenen Gase sofort kondensiert bzw. ausgefroren werden (flüssige Luft), so läßt sich in diesen Reaktionsprodukten eine sehr geringe Menge Thioschwefelsäure nachweisen, wenn man die ausgefrorenen Gase in Wasser bzw. in sehr verdünnter Natronlauge löst. Ähnliche Beobachtungen beschreiben v. DEINES und ELSTNER, ohne diese aber in ihre Erwägungen einzubeziehen.

Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Thiosulfatbildung nicht sofort aus SO bzw. dessen Polymeren  $\text{S}_2\text{O}_2$  und Sulfit nach Gleichung (6c) erfolgt, sondern daß nach



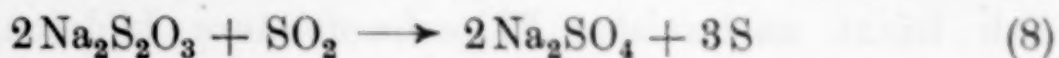
infolge der hohen Temperatur (v. DEINES und ELSTNER 190°, eigene Versuche 211°) Schwefelmonoxyd in Schwefeldioxyd und elementaren Schwefel zerfällt, und daß erst dieser letztere nach



<sup>1)</sup> F. FOERSTER u. G. HAMPRECHT, Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 277.

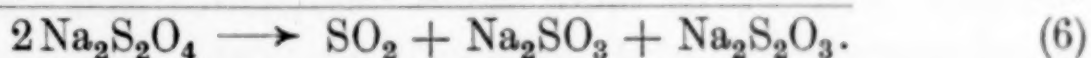
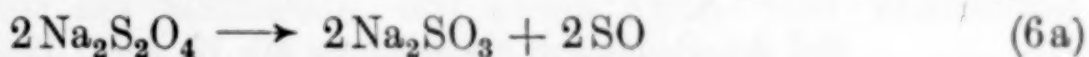


Thiosulfat bilden kann. Offenbar wird ein sehr geringer Teil des Schwefelmonoxydes durch die beim Ausfrieren rasch entfernten Gase mit in die Vorlage gerissen, bevor es der Zerfallsreaktion nach Gleichung (2) unterliegen kann. Allerdings entsteht Schwefel auch nach



Aber da die Bildung des freien Schwefels bei der Zersetzung des Hyposulfites auch dann erfolgt, wenn die Gase durch Ausfrieren rasch entfernt werden, also gar keine Zeit haben, sich mit den im Bodenkörper befindlichen Salzen umzusetzen, so wird man wohl berechtigt sein, die Entstehung des elementaren Schwefels Gleichung (2) zuzuschreiben, zumal es den Anschein hat, daß diese Zerfallsreaktion weitaus rascher verläuft als die Vereinigung des entstandenen Schwefels mit Sulfit zu Thiosulfat nach Gleichung (7).

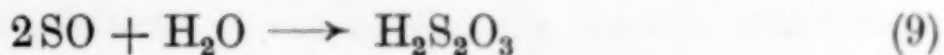
Danach dürfte es wahrscheinlich sein, daß die thermische Zersetzung des Natriumhyposulfites nach den Gleichungen vor sich geht:



Eine Darstellung von SO aus  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  scheint indessen vorerst nicht möglich zu sein.

#### 4. Nachweis von SO

Bei den unter 1—4 beschriebenen Reaktionen befindet sich (mit Ausnahme von 2a) stets etwas Schwefelmonoxyd im Kondensat der Reaktionsgase. Werden diese direkt in Wasser bzw. in stark verdünnte Natronlauge geleitet, so ergibt die Untersuchung dieser Lösungen außer gewissen Mengen von Chlorion und sehr viel Sulfit deutlich nachweisbar Thiosulfat, das keiner anderen Reaktion als



entstammen kann.

Werden die Reaktionsgase kondensiert und im zugeschmolzenen Röhrchen einige Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so beschlägt sich die den Gasraum begrenzende Wandung des Rohres mit einer dünnen Schwefelhaut. In dem im Röhrchen befindlichen flüssigen Schwefeldioxyd kristallisiert in kleinen Nadeln oder auch in Krusten elementarer Schwefel aus. Eine quantitative Bestimmung ergab, daß fünfmal so viel elementarer Schwefel sich ausschied, als der Gehalt an Chlorion des Kondensats.

sates betrug (verglichen mit  $\text{SOCl}_2$ ), daß also die Schwefelausscheidung nicht auf Grund einer etwaigen Zersetzung des Thionylchlorides erfolgt sein konnte, sondern der Zerfallsreaktion (2) entstammen mußte. Denn während die Reaktionsgase beim Einleiten in Wasser anfänglich leicht nachweisbar Thioschwefelsäure bildeten, konnte nach dem Lösen eines Kondensates, das längere Zeit sich selbst überlassen war und bereits Schwefel ausgeschieden hatte, keine Thioschwefelsäure, sondern nur schwefelige Säure nachgewiesen werden. Die die Thioschwefelsäure bildende Komponente in den ausgefrorenen Reaktionsgasen, also das Schwefelmonoxyd bzw. dessen Polymeres, ist demnach bei gewöhnlicher Temperatur einer ziemlich rasch verlaufenden Selbstzersetzung unterworfen.

**Dresden**, im April 1933, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1933.



## Stickstofffluoride: Teildiagramm des Systems $\text{NH}_3/\text{HF}$

Von OTTO RUFF und LISBET STAUB<sup>1)</sup>

Mit 2 Figuren im Text

Die Zusammensetzung der Elektrolysegase von  $\text{NH}_4\text{F}$ -HF-Schmelzen hängt in erster Linie von deren Ammoniakgehalt und Schmelztemperatur ab. Bei größerem  $\text{NH}_3$ -Gehalt erhält man vor allem Stickstoff, bei größerem HF-Gehalt vor allem Fluor. Die Bildung der interessanten Stickstofffluoride ist im wesentlichen auf die Schmelzen der Zusammensetzung  $\text{NH}_3 \cdot 2\text{HF}$  bis  $\text{NH}_3 \cdot 3\text{HF}$  beschränkt. Die Temperatur der Schmelzen, aus denen Amin- und Iminfluorid elektrolytisch entwickelt werden soll, muß möglichst niedrig gehalten werden; denn oberhalb etwa  $100^\circ$  zersetzen sich die Fluoride leicht explosionsartig, zum mindesten, wenn beide in größerer Konzentration gemischt sind. Die niedrigstmögliche Arbeitstemperatur ist die Schmelztemperatur des Elektrolyten, die durch HF-Zusatz erniedrigt werden kann. Mit zunehmendem HF-Gehalt wird aber jenseits des ersten Eutektikums die Ausbeute an Stickstofffluoriden immer kleiner.

Zur Erzielung größtmöglicher Ausbeuten von den verschiedenen Stickstofffluoriden ist deshalb eine möglichst genaue Kenntnis der Temperaturgrenzlinien des  $\text{NH}_3$ -HF-Diagramms in dem in Frage kommenden Konzentrationsintervall notwendig. Diese Linien haben wir bestmöglich ermittelt und geben sie in Fig. 1 nachstehend wieder.

Gewogene Mengen von sorgfältig getrocknetem  $\text{NH}_3 \cdot 2\text{HF}$  (entsprechend 29,8%  $\text{NH}_3$ ) wurden in das durch Fig. 2 dargestellte Kupfergefäß mit eingeschliffenem und leicht gefettetem Konus gefüllt. Die ungefähr erforderliche Menge wasserfreien Fluorwasserstoffs wurde durch einen Kupfertrichter zugegossen. Durch Wägung des Kupfergefäßes vor und nach Zugabe des HF wurde die genaue Zusammensetzung der Schmelze ermittelt. Bei Mischungen mit mehr als 25%  $\text{NH}_3$  fand ein Kupferapparat mit aufgeschraubtem Deckel Verwendung, der durch einen Bleiring gedichtet wurde. Zur Aufnahme des Thermoelementes diente die aus dünnstem Kupferblech gefertigte Hülse im Konus. Die starke Wärmeableitung des Kupferapparates hatte zur Folge, daß die Wärmeeffekte selbst der Eutektika sich zumeist nur durch eine Richtungsänderung in den Temperatur-Zeitkurven verrieten. Eine um so sorgfältigere Regulierung der Temperaturbäder und Geschwindigkeit ihrer Temperatursteigerung war notwendig.

<sup>1)</sup> Nach Vorversuchen von Dipl.-Ing. D. GROSS.

Das Diagramm beweist die Bildung der Verbindungen  $\text{NH}_3 \cdot 4\text{HF}$  (17,7  $\text{NH}_3$ ) und  $\text{NH}_3 \cdot 6\text{HF}$  (22,1  $\text{NH}_3$ ). Die Verbindung  $\text{NH}_3 \cdot 3\text{HF}$

haben wir mit Sicherheit nicht nachweisen können; die Grenzlinie ist an dieser Stelle deshalb gestrichelt gezeichnet. Die Eutektika der untersuchten Mischungen liegen bei 16,6, 21 und etwa 22,5%  $\text{NH}_3$ ; ihre Temperaturen liegen außerordentlich nahe beieinander. Der kalorische Effekt, welcher in der Figur durch die bei etwa  $-3^\circ$  gezeichnete Gerade wiedergegeben wird, liegt

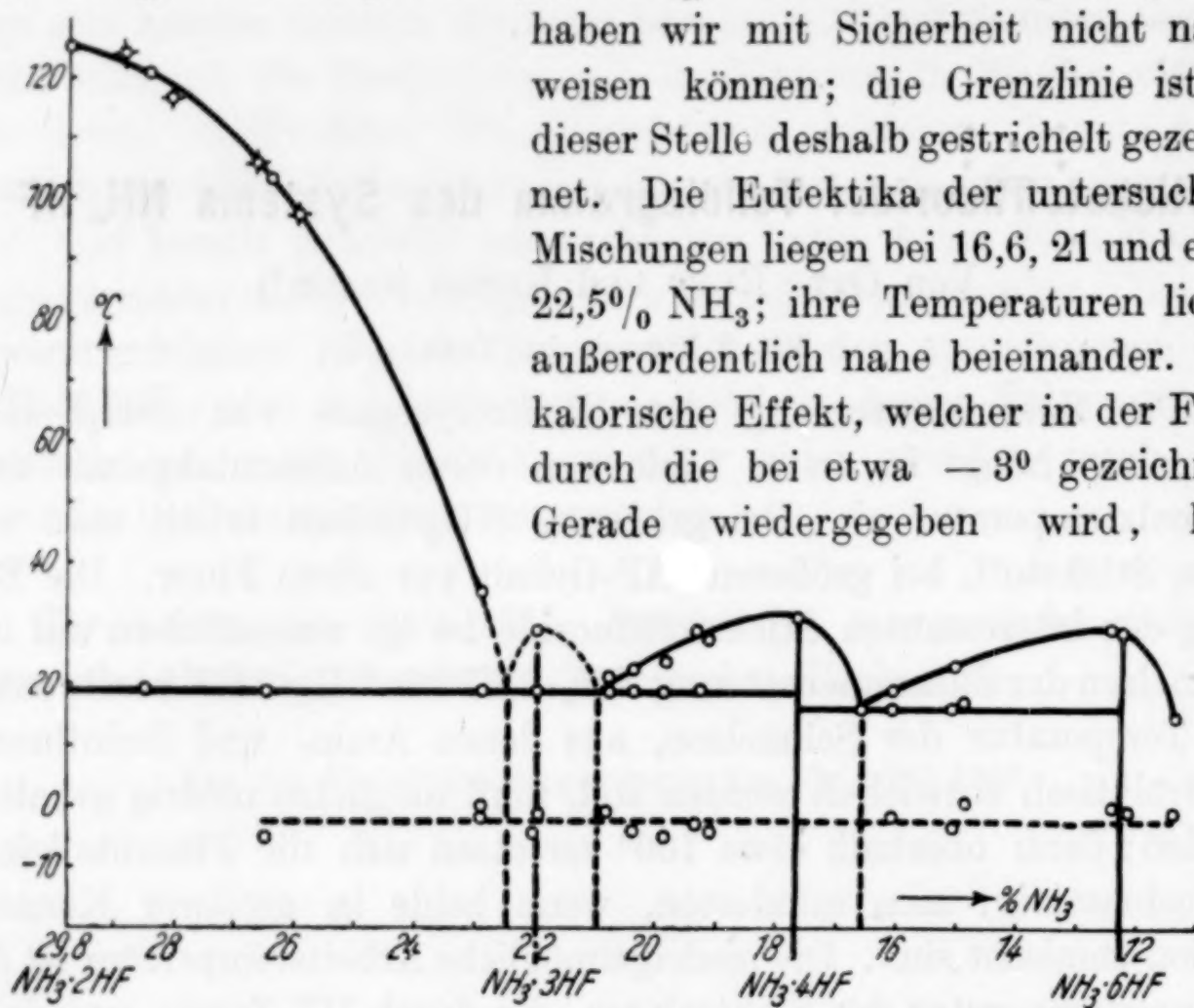


Fig. 1. Teildiagramm des Systems  $\text{NH}_3/\text{HF}$

durchaus im Gebiet der festen Phase und deutet auf eine Umwandlungstemperatur hin, die allen Schmelzen gemeinsam ist. Die

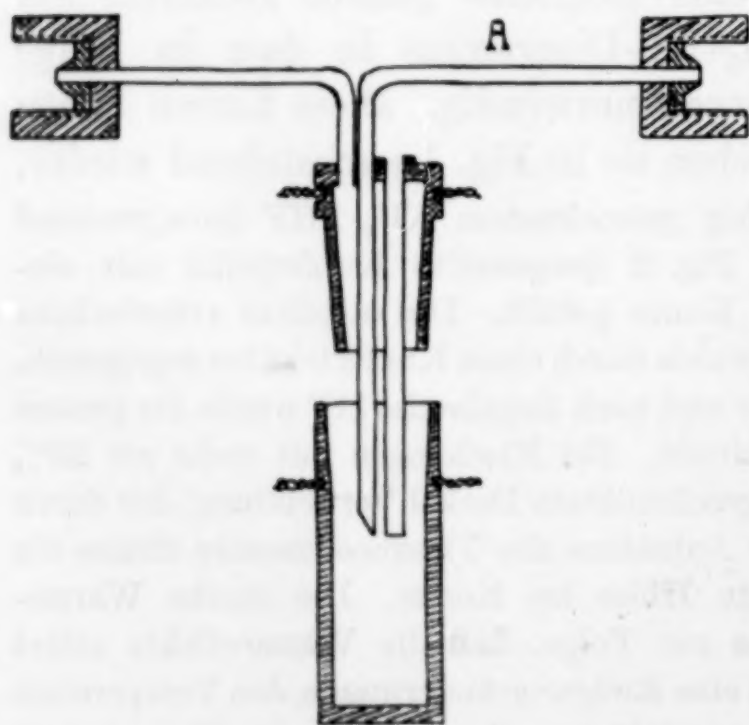


Fig. 2

Schmelztemperatur des reinen  $\text{NH}_3 \cdot 2\text{HF}$  mit 29,8%  $\text{NH}_3$  ist  $124,6 \pm 0,3^\circ$ .

Für die elektrolytische Gewinnung von Stickstofffluoriden besonders geeignet ist also im Einklang mit unseren Beobachtungen das Konzentrationsgebiet zwischen  $\text{NH}_3 \cdot 2\text{HF}$  und  $\text{NH}_3 \cdot 3\text{HF}$ ; denn hier erreicht man bei den niedrigsten Schmelztemperaturen die höchsten Ammoniakkonzentrationen.

**Breslau,** Anorganisch-chemisches Institut der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1933.



## Carbide in kohlenstoffhaltigen Legierungen von Wolfram und Molybdän mit Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel

Von V. ADELSKÖLD, A. SUNDELIN und A. WESTGREN

### Das Carbide des Schnelldrehstahles

Im sogenannten Schnellarbeits- oder Schnelldrehstahl, ein Stahl, der etwa 19% W, 4% Cr, 0,5% V und oft auch etwas Kobalt enthält, tritt eine Carbidephase auf, deren Zusammensetzung nach A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN etwa der Formel  $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$  entspricht.<sup>1)</sup> Die erwähnten Forscher untersuchten dies Doppelcarbide hauptsächlich auf röntgenkristallographischem Wege. Sie fanden, daß es ein flächenzentriert kubisches Gitter hat, dessen Elementarkubus 96 Metallatome und 16 Kohlenstoffatome enthält. Der Gitterparameter erwies sich vom Wolframgehalt der Legierung, worin das Carbide vorkommt, abhängig. Ein Carbidepulver, das durch Weglösen der Eisenphase aus einem Schnelldrehstahl mit verdünnter Säure isoliert wurde, hatte einen Parameter von 11,04 Å, während die entsprechende Größe des in einer Legierung mit 62% W und 2,0% C auftretenden Carbides 11,08 Å betrug. Dies mag als ein Zeichen dafür aufgefaßt werden, daß die Proportionen zwischen Eisen und Wolfram in dieser Carbidephase schwankend sind. Die Formel  $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$  gibt ihre Zusammensetzung annähernd wieder, wenn sie sich mit fast reiner Eisenphase im Gleichgewicht befindet, und dürfte also nur die eine Grenze des Homogenitätsgebietes repräsentieren. Aus der Tatsache, daß der Gitterparameter des Carbides bei gesteigertem Wolframgehalt der Legierung so erheblich anwächst, kann geschlossen werden, daß das Homogenitätsgebiet sich andererseits bis zu einer etwa der Formel  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  entsprechenden Zusammensetzung ausdehnt. In guter Übereinstimmung damit steht der Befund von J. O. ARNOLD und A. A. READ<sup>2)</sup>, daß die Carbidephase eines Molybdänstahls mit etwa 20% Mo und 0,8% C aus  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$

<sup>1)</sup> A. WESTGREN u. G. PHRAGMÉN, Jernkontorets Annaler 110 (1927), 535; Trans. American Soc. Steel Treating 13 (1928), 539.

<sup>2)</sup> J. O. ARNOLD u. A. A. READ, Proc. Inst. Mechn. Eng. (London) 1914, Nr. 2, 223.

besteht. Auf röntgenanalytischem Wege wurde bestätigt, daß eine Legierung mit einer der Formel  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$  entsprechenden Zusammensetzung der Hauptmenge nach aus einer Phase besteht, die dem Doppelcarbid des Schnelldrehstahls analog aufgebaut ist.

Ganz neuerdings hat einer von uns die Atomanordnung dieses Eisenwolframcarbids ermittelt.<sup>1)</sup> Raumgruppe ist  $O_h^7$  und die Atome der Translationsgruppe von  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  verteilen sich folgendermaßen:

16 Fe in 16c,  
32 Fe in 32b,  
48 W in 48c,  
16 C in 16b.<sup>2)</sup>

Die Parameter der 32- und der 48-zähligen Lage sind  $u = -0,175 \pm 0,01$  bzw.  $v = 0,195 \pm 0,01$ .

Nur wenn die Zusammensetzung der Phase  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  entspricht, ist die 48-zählige Punktlage mit Wolframatomten vollbesetzt. Wenn das Carbid mit Eisen gesättigt ist, so daß seine Zusammensetzung etwa  $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$  entspricht, sind einige Punkte der Lage 48c von den überschüssigen Eisenatomen eingenommen, die unter den Wolframatomten statistisch verteilt sind. Unter extremen Verhältnissen scheint die Gruppe 16 Eisen- und 32 Wolframatomten enthalten zu können. Die Vollbesetzung der 48-zähligen Punktlage mit Wolframatomten dürfte einen Zustand maximaler Ordnung im Gitter repräsentieren und es erscheint daher berechtigt, das Doppelcarbid des Schnelldrehstahls als durch Eisen substituiertes  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  zu betrachten.

Nach S. TAKEDA<sup>3)</sup> soll in Legierungen mit viel Kohlenstoff das Doppelcarbid nicht stabil sein, sondern, wenn dieselben gegläht oder langsam abgekühlt werden, unter Bildung von Wolframcarbid, WC, zerfallen.

#### Kann Fe in $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ und $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ durch Cr, Mn, Co oder Ni ersetzt werden?

Es schien uns von Interesse festzustellen, ob Phasen vom Typus des Eisenwolframcarbides auch in anderen Systemen als Fe-W-C und Fe-Mo-C vorkommen und wir haben deswegen eine Reihe ternärer Wolfram- und Molybdänlegierungen mittels Röntgenpulverphotogrammen daraufhin untersucht. Die Interferenzreihe des

<sup>1)</sup> A. WESTGREN, Jernkontorets Annaler 116 (1933), 1.

<sup>2)</sup> Bezeichnungen nach R. W. G. WYCKOFF, The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups, 2nd Ed., Washington 1930.

<sup>3)</sup> S. TAKEDA, Techn. Rep. of the Tôhoku Imperial Univ. 9, Nr. 4, 1931.



Doppelcarbides enthält mehrere kräftige Linien und ist sehr charakteristisch. Wir konnten daher erwarten, daß auch, wenn eine Legierung verhältnismäßig wenig von dieser Kristallart enthält, ihre Anwesenheit sich dennoch in den Photogrammen offenbaren würde.

Als Gegenstand der Untersuchung wurden in erster Linie kohlenstoffhaltige Legierungen von Wolfram- und Molybdän mit den dem Eisen nächststehenden Elementen Kobalt und Nickel gewählt. Außerdem wurden Pulverphotogramme von einigen im hiesigen Institut aufbewahrten Cr-W-C- und Mn-W-C-Legierungen aufgenommen, die schon vor langem, ursprünglich zu einem anderen Zweck hergestellt worden waren. Es wurden auch die Bildungsbedingungen und Stabilität des schon bekannten Eisenmolybdäncarbides etwas näher untersucht.

Eigentlich sollten die zu untersuchenden Legierungen eine der Formel  $A_3B_3C$  ( $A = \text{Cr, Mn, Co oder Ni}$ ;  $B = \text{W oder Mo}$ ) entsprechende Zusammensetzung haben, da die Aussichten, Doppelcarbide vom Typus des Eisenwolframcarbides zu finden, eben in derartigen Schmelzen wohl am größten sein sollten. Legierungen von Chrom oder Kobalt, mit so viel Wolfram bzw. Molybdän und Kohlenstoff können aber nicht ohne Verwendung kostspieliger, hochschmelzender Tiegel hergestellt und auch kaum in Vakuum zusammengeschmolzen werden, weil die Hauptmenge des leichter schmelzenden Metalls dann abdestillieren würde. Wir mußten uns deswegen für diese beiden Systeme damit begnügen, Legierungen mit einem Höchstgehalt von etwa 30 At.-% W bzw. Mo zu untersuchen.

Gegenstücke zu dem Eisenwolframcarbid wurden tatsächlich nur in zwei der neu untersuchten Systeme angetroffen. Weil die Zusammensetzung der Schmelzen aber nicht in allen Fällen der Formel  $A_3B_3C$  entsprach, kann nun selbstverständlich nicht der Schluß gezogen werden, daß es in den übrigen überhaupt nicht auftritt. Es ist sehr wohl möglich, daß es erst bei höherem Wolfram- bzw. Molybdäengehalt gebildet wird. Es muß dabei auch berücksichtigt werden, daß die Legierungen, die in einem Vakuumofen zusammengeschmolzen wurden, sich nach der Herstellung ziemlich langsam abkühlten. Man muß deswegen mit der Möglichkeit rechnen, daß jeweilige Carbidphasen vom Typus  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  in den Legierungen während der Abkühlung der Schmelzen zerfallen sein können.

Am Ende hat die Untersuchung also hinsichtlich ihres ursprünglichen Zweckes keine vollständige Klarheit geschaffen. Trotzdem

dürften die Ergebnisse doch etwas Interesse beanspruchen, da in den meisten der untersuchten Legierungen die Art der Carbidphase tatsächlich festgestellt werden konnte. Obwohl die Untersuchung nur als orientierend betrachtet werden kann, erscheint eine kurze Übersicht deswegen doch angebracht.

#### Cr-W-C

Von diesem System wurden drei Legierungen untersucht. In den Photogrammen zweier derselben, die 42% W und 0,75% C bzw. 53% W und 1,57% C enthielten, wurde die Interferenzreihe des flächenzentriert kubischen Chromcarbides  $\text{Cr}_4\text{C}$  erkannt.<sup>1)</sup> Die Linien waren allerdings etwas verschoben, so daß statt des Gitterparameters des reinen Chromcarbides, 10,64 Å, für die Kante des Elementarkubus der Wert 10,73 Å gefunden wurde. Die Phase enthält folglich etwas Wolfram und kann also als  $(\text{Cr}, \text{W})_4\text{C}$  bezeichnet werden. Aus den relativen Atomdimensionen des Chroms und des Wolframs kann der Wolframgehalt der Phase zu etwa 10 Atomprozent geschätzt werden.

Die dritte Legierung, die 54% W und 0,65% C enthielt, ergab ein linienreiches Photogramm, das keinem bekannten Interferenzbild ähnelte. Die Linien irgendeines Chrom- oder Wolframcarbides sind darin nicht vorhanden, weshalb geschlossen werden kann, daß die Hauptmenge der Legierung aus einem Doppelcarbid von Chrom und Wolfram oder aus einer Chrom-Wolframphase besteht.

#### Mn-W-C

Zwei Mn-W-C-Legierungen wurden untersucht, beide mit 63% W, von denen die eine 1,08% und die andere 1,50% C enthielt. Sie ergaben beide dasselbe Interferenzbild wie die oben erwähnte Cr-W-C-Legierung mit dem niedrigsten Kohlenstoffgehalt. Die Legierungen müssen also hauptsächlich aus einem Mangan-Wolframcarbid oder Manganwolframid bestehen, das dem oben erwähnten Chrom-Wolframcarbid oder Chromwolframid analog aufgebaut ist.

#### Fe-Mo-C

Wie oben erwähnt, wurden schon vor vielen Jahren im hiesigen Institut Röntgenogramme von einer Fe-Mo-C-Legierung genommen, die nach der Formel  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$  zusammengesetzt war. Bei

<sup>1)</sup> Vgl. A. WESTGREN u. G. PHRAGMÉN, K. Svenska Vetenskapsakad. Handl. (3) 2, Nr. 5, 1926.



derselben Gelegenheit wurde auch eine Legierung untersucht, die in ihrer Zusammensetzung  $\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{C}$  entsprach. In den Photogrammen beider Produkte tritt sehr kräftig eine Interferenzreihe auf, die ganz derselben Art wie die des Carbides  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  ist. Die Legierungen bestehen also hauptsächlich aus einem Eisenmolybdäncarbid von demselben Typus wie  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ . Sein Gitterparameter wurde für die molybdänreichere Legierung zu  $11,12 \text{ \AA}$  und für die andere zu  $11,09 \text{ \AA}$  bestimmt. Unter Berücksichtigung, daß Wolfram und Molybdän bezüglich ihrer Atomdimensionen sich sehr wenig unterscheiden, kann durch Vergleich dieser Parameterwerte mit den oben mitgeteilten, entsprechenden Größen des Eisenwolframcarbides geschlossen werden, daß die Zusammensetzung des Eisenmolybdäncarbides in den beiden Legierungen am ehesten der Formel  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$  entspricht.

In der Absicht zu prüfen, ob es möglich sei, das Molybdän in diesem Carbid in demselben Umfange wie das Wolfram in  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  durch Eisen zu ersetzen, stellten wir eine Fe-Mo-C-Legierung mit 10% Mo und 0,5% C dar und kühlten dieselbe von hoher Temperatur sehr langsam ab, so daß die Carbidphase aus dem zerfallenden Austenit sich ausschied. Durch Behandlung dieses ausgeglühten Stahles mit verdünnter Salzsäure wurde das Carbid isoliert, und von dem in dieser Weise erhaltenen Pulver wurden Röntgenphotogramme aufgenommen. Wenn wirklich bei dieser Wärmebehandlung des Stahles das Doppelcarbid primär ausgeschieden wird, so hat es offenbar jedenfalls der langdauernden Glühung desselben nicht standhalten können. Die Photogramme zeigten nämlich keine anderen Interferenzen als die des hexagonalen Carbides  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Die Gitterdimensionen desselben betrugen  $a = 2,997 \text{ \AA}$  und  $c = 4,719 \text{ \AA}$ , was ziemlich nahe mit denen des mit Molybdän gesättigten reinen Molybdäncarbides übereinstimmt. Die letzteren sind  $a = 2,993 \text{ \AA}$  und  $c = 4,725 \text{ \AA}$ .<sup>1)</sup>

#### Co-Mo-C

Eine Co-Mo-C-Legierung mit 43% Mo und 0,87% C ergab in ungetempertem Zustande ein Pulverphotogramm mit ziemlich kräftigen, aber diffusen Linien. Nachdem das Legierungspulver 1 Stunde bei  $1000^\circ$  rekristallisiert worden war, wurden Photogramme mit scharfen Linien davon erhalten. Leider stimmten dieselben mit keinem bekannten Interferenzbild überein. Es konnte also nicht festgestellt werden, was für eine Carbidphase diese Legierung enthält.

<sup>1)</sup> A. WESTGREN u. G. PHRAGMÉN, Z. anorg. u. allg. Chem. **156** (1926), 27.

## Co-W-C

Es erwies sich als schwierig, homogene Schmelzen dieses Systemes mit 50—60% W herzustellen. Es wurde deswegen eine Legierung mit nur 47% W und 1% C zusammengeschmolzen. Aus derselben wurde dann in der üblichen Weise durch Salzsäurebehandlung die Carbidphase isoliert.

In den Photogrammen dieses Pulvers treten die sämtlichen Interferenzen des hexagonalen Wolframcarbides WC auf. Außer denselben sind aber andere Linien vorhanden. Diese stimmen mit den kräftigsten Interferenzen einer Doppelcarbidphase vom Typus  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  überein. Das Carbidpulver besteht also aus einer Mischung von WC und Kobaltwolframcarbid. Die Gitterdimensionen des Wolframcarbides wurden zu  $a = 2,894 \text{ \AA}$  und  $c = 2,830 \text{ \AA}$  bestimmt und weichen also nur sehr wenig von denen des reinen Carbides,  $a = 2,901 \text{ \AA}$  und  $c = 2,830 \text{ \AA}$ <sup>1)</sup> ab. Der Unterschied ist wahrscheinlich auf eine geringfügige Substitution von Wolfram durch Kobalt in der aus der Legierung ausgeschiedenen Wolframcarbidphase zurückzuführen. Der Gitterparameter des Doppelcarbides ergab sich zu  $11,01 \text{ \AA}$ . Wird dieser Wert mit den Parameterwerten des Eisenwolframcarbides verglichen, so ergibt sich auch unter Berücksichtigung, daß der Radius des Kobaltatoms etwas kleiner als der

Tabelle 1  
Pulverphotogramm eines aus einer Co-W-C-Legierung isolierten Carbidpulvers. Cr-K-Strahlung

I	Strahlung	Phase	h k l	$\sin^2 \vartheta$		I	Strahlung	Phase	h k l	$\sin^2 \vartheta$	
				beob.	ber.					beob.	ber.
s. s.	$\alpha$	Dc.	220	0,0844	0,0863	s.	$\beta$	WC	110	0,5173	0,5169
s.	$\beta$	WC	001	0,1342	0,1354	s.	$\alpha$	Dc.	711	0,5512	0,5513
m.	$\alpha$	WC	001	0,1627	0,1630	st.	$\alpha$	WC	110	0,6243	0,6235
m.	$\alpha$	Dc.	400	0,1711	0,1726	s.	$\alpha$	Dc.	731	0,6369	0,6375
	$\beta$	WC	100		0,1723	s.	$\beta$	Dc.	553	0,6423	0,6435
st.	$\alpha$	Dc.	331		0,2050	s.	$\alpha$	WC	002	0,6519	0,6520
	$\alpha$	WC	100	0,2058	0,2078	s. s.	$\beta$	WC	200	0,6890	0,6890
s. s.	$\beta$	Dc.	422	0,2137	0,2145	s. s.	$\beta$	WC	102	0,7158	0,7139
s.	$\beta$	Dc.	333	0,2415	0,2414	s.	$\alpha$	Dc.	733	0,7232	0,7229
m.	$\alpha$	Dc.	422	0,2587	0,2589	st.	$\alpha$	Dc.	660	0,7774	0,7767
st.	$\alpha$	Dc.	333	0,2914	0,2913	st.	$\alpha$	WC	111	0,7862	0,7865
m.	$\beta$	WC	101	0,3078	0,3077	s.	$\beta$	WC	201	0,8241	0,8244
m.	$\alpha$	Dc.	440	0,3452	0,3452	m.	$\alpha$	WC	200	0,8313	0,8314
st.	$\alpha$	WC	101	0,3725	0,3708	m.	$\alpha$	WC	102	0,8594	0,8598

<sup>1)</sup> A. WESTGREN u. G. PERAGMÉN, l. c.



des Eisenatoms ist, daß auch in dem aus der Co-W-C-Legierung ausgeschiedenen Kobaltwolframcarbid Wolfram zum Teil durch Kobalt ersetzt ist. Seine Zusammensetzung entspricht demgemäß wahrscheinlich nicht der Formel  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ , sondern wird vermutlich besser durch  $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$  ausgedrückt.

In der Tabelle 1 werden die aus den Photogrammen ermittelten  $\sin^2 \vartheta$ -Werte ( $2\vartheta$  = Abbeugungswinkel) mit den auf Grund der obigen Parameterwerte berechneten verglichen. Die Intensität  $I$  der Linien wird mit s. s. = sehr schwach, s. = schwach, m. = mittelstark, st. = stark und s. st. = sehr stark bezeichnet. Für das Doppelcarbid wird in der Tabelle die Abkürzung Dc. benutzt.  $hkl$  sind die MILLER'schen Indizes der reflektierenden Netzebenen.

#### Ni-Mo-C

Eine Legierung mit etwa 55% Mo und 2,3% C ergab Pulverphotogramme, worin teils die Linien einer Phase von der einfachen Struktur des Nickels, teils die Linienreihe des Molybdäncarbides  $\text{Mo}_2\text{C}$  vorhanden sind. Sonst konnten keine anderen Interferenzen wahrgenommen werden. Der Gitterparameter der Nickelphase wurde zu 3,544 Å bestimmt, was ein wenig den des reinen Nickels, 3,517 Å<sup>1)</sup>, übertrifft. Die Phase enthält also ein wenig Molybdän aufgelöst, dessen Konzentration zu etwa 10 Atomprozent geschätzt werden kann. Für die Gitterdimensionen des Molybdäncarbides wurden die Werte  $a = 3,004$  Å und  $c = 4,727$  Å erhalten, die mit denen des mit Kohlenstoff gesättigten reinen Molybdäncarbides,  $a = 3,004$  Å und  $c = 4,725$  Å<sup>2)</sup> gut übereinstimmen. Die Legierung besteht also aus einer molybdänhaltigen Nickelgrundmasse, worin  $\text{Mo}_2\text{C}$  verteilt ist.

#### Ni-W-C

Eine Ni-W-C-Legierung mit 60% W und 1,06% C wurde teils in ganz unrekristallisiertem Zustande, teils nachdem sie in Pulverform während 1 Stunde bei 800° erhitzt worden war, untersucht. Die Linien der Photogramme waren freilich ziemlich breit und unscharf; ihr Ursprung konnte jedoch leicht festgestellt werden. Es konnten drei verschiedene Interferenzreihen unterschieden, und damit die Anwesenheit der folgenden Kristallarten in der Legierung bewiesen werden: erstens eine Phase von der Struktur des Nickels mit dem Parameter 3,563 Å — das Nickel hält also etwa 15 At.-%

<sup>1)</sup> A. J. BRADLEY u. A. H. JAY, Proc. Roy. Soc. London 44 (1932), 563.

<sup>2)</sup> A. WESTGREN u. G. PHRAGMÉN, l. c.

Wolfram gelöst —, zweitens ein Doppelcarbid  $\text{Ni}_3\text{W}_3\text{C}$  mit dem Parameter 11,15 Å und drittens Wolframcarbid WC mit den Gitterdimensionen  $a = 2,895$  Å und  $c = 2,829$  Å. Aus einem Vergleich der letzteren mit denen des reinen Wolframcarbides,  $a = 2,901$  Å und  $c = 2,830$  Å, ergibt sich, daß die Wolframcarbidphase der unrekristallisierten Ni-W-C-Legierung etwas Nickel enthält.

Die Photogramme der völlig unrekristallisierten und der bei 800° erhitzten Probe unterschieden sich bezüglich der relativen Intensität der Linienreihen. In den ersteren waren die Doppelcarbidlinien kräftig und die Wolframcarbidlinien schwach, während in den letzteren das Verhältnis umgekehrt war. Es schien also, als ob das Doppelcarbid während der Erhitzung einen teilweisen Zerfall erlitten hätte.

Um seine Stabilität weiter zu prüfen, wurde das Legierungspulver während 10 Tage bei 1000° geglüht und dann wieder mittels Röntgenogrammen untersucht. In den Photogrammen, deren Linien jetzt ganz scharf waren, konnten nur die Interferenzen des Nickels und des Wolframcarbides wahrgenommen werden; die des Doppelcarbides fehlten vollständig. Die letztere Phase ist also während der Wärmebehandlung zerfallen. Die Gitterdimensionen der Nickelphase hatten sich auch etwas verändert. Ihr Parameter betrug jetzt nur 3,541 Å, ein Zeichen, daß ihr Gehalt an Wolfram sich vermindert hatte. Für die Gitterdimensionen des Wolframcarbides wurden  $a = 2,896$  Å und  $c = 2,830$  Å, d. h. praktisch dieselben Werte wie früher, gefunden.

#### Die Stabilität des Doppelcarbides in Fe-W-C, Co-W-C, Ni-W-C und Fe-Mo-C

Aus der Untersuchung hat sich ergeben, daß das Doppelcarbid des Schnelldrehstahles wenigstens in drei andern Systemen sein Gegenstück hat. Außer in Fe-W-C kommt diese Phase in Co-W-C, Ni-W-C und Fe-Mo-C vor. Ganz wie die Stabilität der Carbide von Fe, Co und Ni in der Richtung von Fe gegen Ni abnimmt<sup>1)</sup>, scheint auch  $\text{Ni}_3\text{W}_3\text{C}$  weniger stabil als  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  und das letztere seinerseits weniger stabil als  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  zu sein. Es liegt dann nahe anzunehmen, daß, wenn eine Kristallart von diesem Typus auch in den Systemen Co-Mo-C und Ni-Mo-C auftritt, sie auch hier verhältnismäßig instabil sein muß. Es ist sehr wohl möglich, daß das Doppelcarbid sich auch in den Legierungen dieser Systeme primär

<sup>1)</sup> B. JACOBSON u. A. WESTGREN, Z. phys. Chem. B 20 (1933), 361.



gebildet hat, daß es aber während der Abkühlung im Vakuumofen zerfallen ist.

Es ist also nicht ausgeschlossen, daß Doppelcarbide  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{C}$  und  $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{C}$  durch Schmelzen der Legierungen in einem offenen Ofen und nachherige schnelle Abkühlung derselben hergestellt werden könnten. Die Legierungen müßten aber dann in unrekristallisiertem Zustande untersucht werden, wodurch nur Photogramme mit unscharfen Linien erhalten werden könnten. Eine genaue Bestimmung der Gittergröße der Carbide ließe sich also nicht durchführen, weshalb eine Untersuchung derartiger Schmelzen verhältnismäßig wenig Interesse darbietet.

#### Zusammenfassung

Eine Röntgenanalyse kohlenstoffhaltiger Legierungen von W mit Cr, Mn, Co und Ni sowie von Mo mit Fe, Co und Ni hat ergeben, daß Doppelcarbide von demselben Typus wie das im Schnelldrehstahl vorkommende  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  auch in den Systemen Co-W-C, Ni-W-C und Fe-Mo-C vorkommen. Die Stabilität der Carbide  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  und  $\text{Ni}_3\text{W}_3\text{C}$  scheint in der Richtung von Fe gegen Ni abzunehmen. Daß Carbide dieser Art in Co-Mo-C und Ni-Mo-C nicht nachgewiesen werden konnten, beruht möglicherweise darauf, daß sie infolge niedriger Stabilität während der Abkühlung der Schmelzen zerfallen sind.

Die wolframhaltigen Doppelcarbide zerfallen, wenn sie auf hohe Temperatur erhitzt werden, und bilden dann Wolframcarbid, WC. Aus Fe-Mo-C-Legierungen scheidet sich bei derartiger Behandlung Molybdäncarbid,  $\text{Mo}_2\text{C}$ , aus.

In Cr-W-C-Legierungen wurde eine Phase  $(\text{Cr}, \text{W})_4\text{C}$  mit derselben Struktur wie das kubische Chromcarbid,  $\text{Cr}_4\text{C}$ , nachgewiesen.

*Stockholm, Institut für anorganische und allgemeine Chemie der Universität, April 1933.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. April 1933.

## Berechnung der Atomabstände bei engster Packung

VON BINAYENDRA NATH SEN<sup>1)</sup>

Die Abstände von Atomen bei engster Packung sind für zahlreiche Elemente von HULL<sup>2)</sup> sowie DEBYE und SCHERRER<sup>3)</sup> bestimmt worden. Bisher scheint aber noch kein Versuch gemacht zu sein, die Bedeutung der Abstände engster Atompäckung bei chemischen Reaktionen zu deuten. In einer Mitteilung von SEN<sup>4)</sup> versuchte der Verfasser, das Reaktionsvermögen zwischen Metallen und Wasser in Verbindung zu bringen mit der engsten Packung der Atome der betreffenden Metalle. Von SEN<sup>5)</sup> wurde auch versucht, die Fähigkeit zur Amalgambildung mit den Atomabständen der engsten Packung in Beziehung zu setzen, und es ist dargetan worden, daß das Reaktionsvermögen zwischen Quecksilber und Metallen davon abhängig ist, daß deren geringster Atomabstand oberhalb 2,5 Å liegt; dieser Wert entspricht sehr wahrscheinlich dem Atomabstand des Quecksilbers, da Elemente mit geringerem Abstand mit diesem Metall nicht reagieren.

Da der Wert für den Atomabstand von Quecksilber nicht bekannt war, wird hier der Versuch gemacht, diese Zahl abzuleiten und auch die entsprechenden Werte für andere Elemente zu finden.

Es erschien wahrscheinlich, daß der Parachor eines Elementes, der dem Atomvolumen bei konstanter Oberflächenspannung entspricht, mit der engsten Annäherung der Atome in Verbindung steht; das gleiche gilt für das Ionisationspotential, welches ein Maß für die Anziehung des Kerns auf die äußere Elektronenwolke darstellt, und offenbar auch für den Atomdurchmesser, während die Valenz des Elementes in der fraglichen Beziehung insofern eine Rolle spielt, als sie die Elektronenzahl in der äußersten Schale des

<sup>1)</sup> Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

<sup>2)</sup> A. W. HULL, Phys. Rev. 10 (1917), 661.

<sup>3)</sup> P. DEBYE, P. SCHERRER, Phys. Z. 17 (1916), 277; 19 (1918), 23.

<sup>4)</sup> B. N. SEN, Nature 129 (1932), 585.

<sup>5)</sup> B. N. SEN, Chem. News 145 (1932), 93.



Atoms angibt und sein Bindungsvermögen für andere Elemente bestimmt. Diese Erwägungen führten zu der Formel

$$D = \frac{P}{V_i \cdot d^{K/V}}$$

Es bedeutet  $D$  den Abstand bei engster Packung der Atome des fraglichen Elementes;  $P$  ist der Parachor;  $d$  = Atomdurchmesser;  $V$  = Wertigkeit;  $V_i$  = Ionisationspotential;  $K$  = Konstante = 1,58.

Bei der Berechnung sind im allgemeinen die Werte von BRAGG für die Atomdurchmesser benutzt worden, die durch Röntgenuntersuchungen der Kristalle gewonnen sind. Da nach der Ansicht von HUGGINS<sup>1)</sup> die Radien desselben Elementes in verschiedenen Kristallen nur dann gleich sind, wenn die Atome des Elementes ähnliche Struktur und ähnliche Anordnung in den Kristallen haben, so würde die Bestimmung der Kristallstruktur nicht in allen Fällen genaue Werte der Atomdurchmesser der Elemente liefern. HUGGINS<sup>1)</sup> kam auf theoretischer Grundlage zu Werten für die Atomdurchmesser, die genauer zu sein scheinen. Wo solche Werte von HUGGINS verfügbar waren, sind sie bevorzugt worden. GAPON<sup>2)</sup> hat für einige Elemente aus photoelektrischen Effekten die Atomdurchmesser berechnet; wenn die Werte von HUGGINS fehlten, so sind die Zahlen von GAPON benutzt worden, da für sie der oben angeführte Einwand nicht zutrifft. Für den Parachor sind die von SUGDEN<sup>3)</sup> und seinen Mitarbeitern erhaltenen Werte benutzt worden.

Die Werte für das Ionisationspotential der Elemente sind der Tabelle von H. S. TAYLOR<sup>4)</sup> entnommen.

Bei Elementen mit wechselnder Wertigkeit scheint eine gewisse Schwierigkeit bei der Wahl der Valenzzahl vorhanden zu sein. In diesen Fällen wurden die Wertigkeitszahlen gewählt, die bei der unmittelbaren Bildung der Chloride und Bromide, also bei der Einwirkung dieser Halogene auf die betreffenden Elemente auftreten oder bei der mittelbaren Bildung der stabilsten Halogenide, d. h. derjenigen, die bei erhöhten Temperaturen nicht dissoziieren.

<sup>1)</sup> M. L. HUGGINS, Phys. Rev. (2) 28 (1926), 1086.

<sup>2)</sup> E. Gapon, Z. Physik 44 (1927), 535.

<sup>3)</sup> S. SUGDEN, Parachor and Valency, S. 181.

<sup>4)</sup> H. S. TAYLOR, A Treatise of Physical Chemistry (New Ed.) II, 1203.

## Quecksilber, Cadmium, Calcium

Quecksilber tritt in seinen stabilen Verbindungen vorwiegend zweiwertig auf und es verhält sich wahrscheinlich auch zweiwertig im metallischen Zustand, da das freie Metall sich mit Chlor und Brom unter Bildung von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{HgBr}_2$  verbindet.<sup>1)</sup> Die Bildung der Merkuroverbindungen mit einwertigem Hg, die unbeständig und im Dampfzustand dissoziiert sind<sup>2)</sup>, kann möglicherweise auf die Reduktionswirkung des überschüssigen Metalles zurückgeführt werden, oder auf andere etwa vorhandene Reduktionsmittel. Es ist deswegen begründet, das Quecksilber im freien Metall als zweiwertig zu betrachten. Cadmium und Calcium treten in ihren Verbindungen durchweg zweiwertig auf.

Der Wert von PERRIN<sup>3)</sup> für den Molekulardurchmesser ( $3,46 \cdot 10^{-8}$  cm) kann bei der Berechnung des Atomdurchmessers von Quecksilber verwendet werden. TRAUBE<sup>4)</sup> zeigte, daß das Element im flüssigen und im gasförmigen Zustand dasselbe Molekulargewicht besitzt. KUNDT und WARBURG<sup>5)</sup> bestimmten das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen von Quecksilber zu 1,666. Hieraus ergibt sich, daß Quecksilber einatomig ist, so daß wir den Atomdurchmesser des Quecksilbers mit dem Molekulardurchmesser nach PERRIN (l. c.) =  $3,46 \cdot 10^{-8}$  cm setzen können.

Für die Atomdurchmesser von Calcium und Cadmium wurden GAPONS Werte 4,30 Å und 3,64 Å benutzt.

Element	Parachor	Atomdurchmesser in Å	Ionisationspotential	Wertigkeit	K/V	Atomabstand	
						D ber.	D gef.
Quecksilber .	69,0	3,46	10,39	2	0,79	2,49	2,5 <sup>6)</sup>
Cadmium . .	70	3,64	8,95	2	0,79	2,82	2,96 <sup>7)</sup>
Calcium . .	68	4,30	6,09	2	0,79	3,55	3,93 <sup>7)</sup>

## Lithium, Natrium, Kalium, Kupfer

Lithium, Natrium und Kalium treten durchweg einwertig auf, während Kupfer auch zweiwertig sein kann. Die Stabilität der

<sup>1)</sup> R. COWPER, Journ. chem. Soc. **43** (1883), 153; A. J. BALARD, Ann. chim. phys. (2) **32** (1826), 337.

<sup>2)</sup> I. BHADURI, Z. anorg. Chem. **13** (1896), 407; SCHAFFHÄUTL, SCHWEIGER's Journ. **44** (1842), 25.

<sup>3)</sup> I. PERRIN, Ann. chim. phys. (8) **18** (1909), 5.

<sup>4)</sup> J. TRAUBE, Ber. **31** (1898), 1562.

<sup>5)</sup> A. KUNDT u. E. WARBURG, Pogg. Ann. **157** (1875), 368.

<sup>6)</sup> B. N. SEN, Chem. News. **145** (1932), 93.

<sup>7)</sup> W. L. BRAGG, X-Rays and Crystal Structure (V. Ed.), S. 163.



Cuproverbindungen ist viel geringer als die der Cupriverbindungen, da jene Neigung zeigen, in diese überzugehen. Wenn das Metall mit überschüssigem Chlorgas erhitzt wird, tritt  $\text{CuCl}_2$  als alleiniges Produkt auf. Es ist deswegen anzunehmen, daß dem metallischen Kupfer der zweiwertige Zustand zukommt.

Element	Para- chor	Atomdurch- messer in Å	Ionisations- potential	Wertig- keit	$K/V$	Atomabstand	
						$D$ ber.	$D$ gef.
Lithium . .	50	2,01 <sup>1)</sup>	5,37	1	1,58	3,09	3,03 <sup>2)</sup>
Natrium . .	80	2,53 <sup>1)</sup>	5,12	1	1,58	3,60	3,72 <sup>2)</sup>
Kalium . . .	110	3,14 <sup>1)</sup>	4,32	1	1,58	4,18	4,50 <sup>2)</sup>
Kupfer . . .	46	2,74 <sup>2)</sup>	7,69	2	0,79	2,69	2,54 <sup>3)</sup>

#### Blei, Titan, Silicium, Antimon

Blei tritt bisweilen vierwertig auf, doch sind diese Verbindungen überaus unbeständig; in seinen stabilen Verbindungen ist Blei durchaus zweiwertig. Blei reagiert quantitativ mit trockenem Chlor unter Bildung von  $\text{PbCl}_2$ , während  $\text{PbCl}_4$  hierbei nicht entsteht.<sup>4)</sup> Als freies Metall kann Blei daher als zweiwertig angenommen werden.

Titan gehört zu den Elementen, die einen auffallenden Wechsel der Wertigkeit ihrer Verbindungen zeigen. WÖHLER<sup>5)</sup> erhielt  $\text{TiCl}_2$  durch Einwirkung von  $\text{HCl}$  auf metallisches Titan. EBELMEN<sup>6)</sup> stellte  $\text{TiCl}_3$  durch Einwirkung von trockenem Wasserstoff auf erwärmtes  $\text{TiCl}_4$  dar; dieses ist von GEORGE<sup>7)</sup> aus trockenem Chlor und erhitztem Titanmetall hergestellt. MARIGNAC<sup>8)</sup> und GLATZEL<sup>9)</sup> haben auf Analogien zwischen Verbindungen des Titans und denen von Silicium, Zinn und Zirkon hingewiesen, die zwei- und vierwertig auftreten. Es scheint demnach, daß Titan sich allgemein als zweiwertiges Element verhält, da es mit  $\text{HCl}$  Dichlorid bildet und da

<sup>1)</sup> R. LORENZ, Z. phys. Chem. **73** (1910), 253.

<sup>2)</sup> W. L. BRAGG, Phil. Mag. (6) **28** (1914), 355.

<sup>3)</sup> W. L. BRAGG, X-Rays and Crystal Structure (V. Ed.), S. 163.

<sup>4)</sup> R. WEBER, Pogg. Ann. **112** (1861), 659; W. W. FISCHER, Journ. chem. Soc. **35** (1879), 282.

<sup>5)</sup> F. WÖHLER, Lieb. Ann. **73** (1849), 34.

<sup>6)</sup> EBELMEN, Journ. Pharm. Chem. (3) **12** (1846), 437.

<sup>7)</sup> GEORGE, Ann. Phil. **9** (1825), 18.

<sup>8)</sup> I. CH. G. DE MARIGNAC, Ann. Min. (5) **15** (1859), 235; Arch. Sc. Gen. (1) **32** (1856), 231.

<sup>9)</sup> E. GLATZEL, Ber. **9** (1876), 1838.

es in diesem Zustand verhältnismäßig stabil ist, weil  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{TiCl}_3$  beim Erhitzen in  $\text{TiCl}_2$  übergehen.<sup>1)</sup>

Silicium erweist sich als vierwertig, da bei Einwirkung von Halogenen auf das Element  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{SiBr}_4$  gebildet werden.<sup>2)</sup> Antimon wird auf Grund der folgenden Tatsachen als dreiwertig betrachtet:  $\text{SbCl}_3$  wird dargestellt durch unmittelbare Einwirkung von Chlor auf das Metall, wobei bisweilen Brom als Katalysator Verwendung findet.<sup>3)</sup> Es ist wahrscheinlich, daß das freie Element sich dreiwertig verhält und bei der Einwirkung von Chlor demnach  $\text{SbCl}_3$  bildet; man kann vermuten, daß die bei der Vereinigung auftretende Energie ausreichend ist, um zwei Elektronen in den bindungsfähigen Zustand überzuführen, so daß sich  $\text{SbCl}_5$  bilden kann, das bei Überschuß von Chlor das Endprodukt bildet.<sup>4)</sup> Diese Anschauung wird ferner dadurch gestützt, daß in wäßrigen Lösungen, in denen die Energieentwicklung viel geringer ist, naszierendes Chlor mit dem Metall nur unter Bildung von Trichlorid reagiert.<sup>5)</sup>

Element	Parachor	Atomdurchmesser in Å	Ionisationspotential	Wertigkeit	$K/V$	Atomabstand	
						$D$ ber.	$D$ gef.
Pb . . .	76,2	3,80 <sup>6)</sup>	7,39	2	0,79	3,59	3,48 <sup>8)</sup>
Ti . . .	45,3	2,80 <sup>6)</sup>	6,80	2	0,79	2,95	2,96 <sup>8)</sup>
Si . . .	25	2,34 <sup>6)</sup>	8,14	4	0,395	2,20	2,35 <sup>8)</sup>
Sb . . .	66	5,16 <sup>7)</sup>	8,35	3	0,5267	3,33	3,37 <sup>8)</sup>

#### Zusammenfassung

Eine Formel ist vorgeschlagen worden zur Berechnung der Atomabstände bei engster Packung. In dieser Formel treten Parachor, Ionisationspotential, Atomdurchmesser und Wertigkeit des betreffenden Elementes auf. Die nach der Formel berechneten Werte sind mit den Beobachtungen in guter Übereinstimmung.

<sup>1)</sup> R. SCHMIDT, Ber. 58 (1925), 400; H. GEORGES u. A. STÄHLER, Ber. 42 (1909), 3200.

<sup>2)</sup> W. HEMPEL u. v. HAASY, Z. anorg. Chem. 23 (1900), 32; BLIX, Ber. 36 (1903), 4218.

<sup>3)</sup> C. HENSGEN, Rec. Trav. Pays-Bas 10 (1891), 301; JACOBSON, Brit. Pat. Nr. 181385, 1906; 88, 1922.

<sup>4)</sup> C. HENSGEN, l. c.; R. ANSCHÜTZ u. P. N. EVANS, Ber. 19 (1886), 1994; Lieb. Ann. 253 (1889), 95.

<sup>5)</sup> ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2) 4 (1817), 165.

<sup>6)</sup> W. L. BRAGG, Phil. Mag. (6) 40 (1920), 169.

<sup>7)</sup> M. L. HUGGINS, Phys. Rev. (2) 28 (1926), 1086.

<sup>8)</sup> W. L. BRAGG, X-Rays and Crystal Structure. (V. Ed.), S. 163—164.

**Calcutta** (Indien), Presidency College, Chemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. April 1933.



## Lösungsversuche mit Gold-Silbereinkristallen

Von E. SCHIEDT

Mit 4 Figuren im Text

Das System Gold-Silber schien für die Lösungsversuche deshalb besonders geeignet, weil hier ein Mischkristallgitter mit vollkommen regelloser Atomverteilung vorliegt, ohne irgendwelche röntgenographische Anzeichen für das Auftreten einer geordneten Verteilung bei bestimmten Konzentrationen, wie z. B. bei dem System Gold-Kupfer. Dem steht als Nachteil gegenüber, daß nur ein Lösungsmittel (Salpetersäure) benützt werden kann.

### I. Resistenzgrenze bei Einkristallen und Vielkristallen

Um einen etwaigen Einfluß der Korngrenzensubstanz auf die Lösungsgeschwindigkeit der Gold-Silberlegierungen festzustellen, wurde zunächst einmal untersucht, ob zwischen einkristallinem und vielkristallinem Material in der Nähe der Resistenzgrenze ein Unterschied in der Löslichkeit besteht. Zu diesem Zweck wurden Einkristalle von 5 mm Durchmesser und etwa 4 cm Länge nach der von GLOCKER und GRAF<sup>1)</sup> beschriebenen Methode im Hochfrequenzofen hergestellt. Zur vollständigen Homogenisierung und Entfernung von etwaigen Spannungen wurden die Kristalle 24 Stunden lang bei 750°C getempert. Von jeder Probe wurden dann je zwei etwa 1 cm lange Stückchen vorsichtig abgesägt und der übrig bleibende Teil durch Aufschmelzen polykristallin gemacht. Die vielkristallinen Proben wurden auch in Form von zylindrischen Stücken von 5 mm Durchmesser und 1 cm Länge mit den Einkristallen zusammen nach der von GLAUNER<sup>2)</sup> angegebenen Methode auf einen Rührer mit Picein aufgekittet und während 22 Stunden der Einwirkung von 65%iger Salpetersäure bei 25°C ausgesetzt. Um den Einfluß der durch das Zersägen deformierten Stellen auszuschalten, wurden bei sämtlichen Proben die Basisflächen der zylindrischen Stücke mit

<sup>1)</sup> R. GLOCKER u. L. GRAF, Z. anorg. u. allg. Chem. 188 (1930), 232.

<sup>2)</sup> R. GLAUNER, Z. phys. Chem. A. 142 (1929), 67; R. GLAUNER u. R. GLOCKER, Z. Kristallogr. 80 (1931), 377.

Picein bedeckt. Man hatte also in den Mantelflächen verschiedene kristallographische Richtungen dem Angriff der Säure ausgesetzt, und auf diese Weise einen etwaigen Einfluß der Orientierung auf die Löslichkeit, welcher später genauer untersucht wurde, ausgeschaltet. Aus Fig. 1 ist nun zu ersehen, daß von den Einkristallen dieselbe Substanzmenge in Lösung geht, wie bei den vielkristallinen Proben

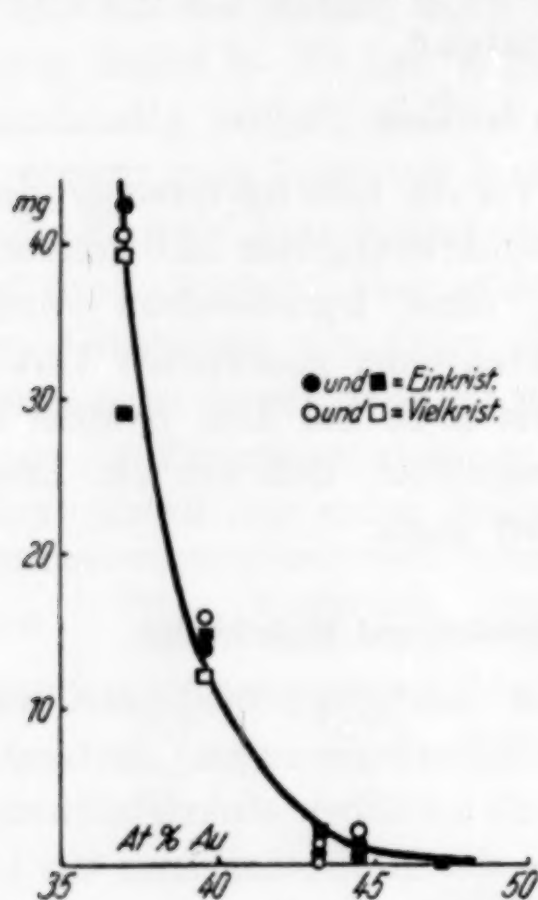


Fig. 1  
Vergleich zwischen Einkristall und Vielkristall

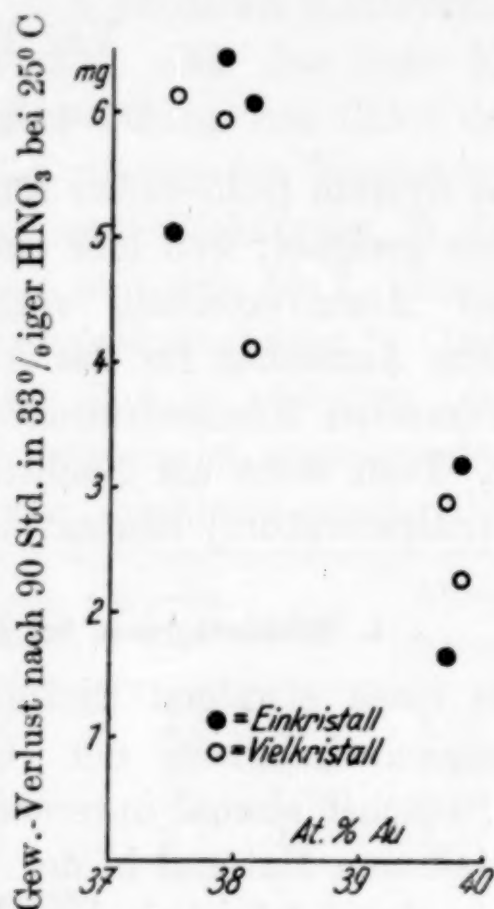


Fig. 2

gleicher Konzentration. Es besteht also kein Unterschied in der Lösungsgeschwindigkeit.

Der in der Salpetersäure auf den Legierungen sich bildende braune Goldüberzug bewirkt keine Hemmung des Lösungsvorgangs, wie die in Fig. 1 durch  $\square$  dargestellten Punkte zeigen, bei welchen die Proben mit der beim ersten Versuch entstandenen Goldschicht nochmals in die Säure gebracht wurden. Die Annahme, daß es sich um eine poröse Goldhaut<sup>1)</sup> handelt, konnte später noch auf andere Weise bestätigt werden.

Bei einem mit 33%iger Salpetersäure durchgeführten Versuch zeigte sich ebenfalls, daß auch bei dieser Säurekonzentration Einkristall und Vielkristall dieselbe Lösungsgeschwindigkeit besitzen (vgl. Fig. 2).

<sup>1)</sup> L. GRAF, Metallwirtsch. 11 (1932), 77.



## II. Löslichkeit von Einkristallen gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener Orientierung

Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, erhält man bei der Konzentration von 39,5 At.-% Gold noch verhältnismäßig geringe Gewichtsabnahmen bei eintägiger Einwirkung der Säure. Deshalb war man bei der Züchtung der Einkristalle für die folgenden Versuche bestrebt, die Zusammensetzung von 38% Gold zu erhalten. Da jedoch im Vakuum des Hochfrequenzofens beträchtliche Mengen Silber hinausdestillierten, die von Fall zu Fall stark schwankten, so konnten erst nach zahlreichen Schmelzen 12 Einkristalle verschiedener Orientierung in dem genannten Konzentrationsgebiet erhalten werden, von denen 10 bei 38 At.-%  $\pm 0,5\%$  liegen und zwei bei 39,7 bzw. 39,8 At.-% Gold.

Die Bestimmung der Wachstumsrichtung der Kristalle geschah nach der von GLOCKER und GRAF (l. c.) angegebenen röntgenographischen Methode mittels Drehkristallaufnahmen. Die Orientierung ist aus dem Polardreieck Fig. 3 zu ersehen.

Nach 40stündigem Tempern bei 750° wurden von jedem Kristall wiederum je zwei etwa 1 cm lange Stückchen abgesägt und dann bei jeder der zylindrischen Proben eine Basisfläche vorsichtig geschliffen und mit Tonerde naß poliert. Die Legierungen wurden nun so weit in geschmolzenes Picein getaucht, daß nur die polierte Fläche frei blieb, und dann auf einen gläsernen Rührer aufgekittet. Bei einer Säurekonzentration von 33% wurden die Proben

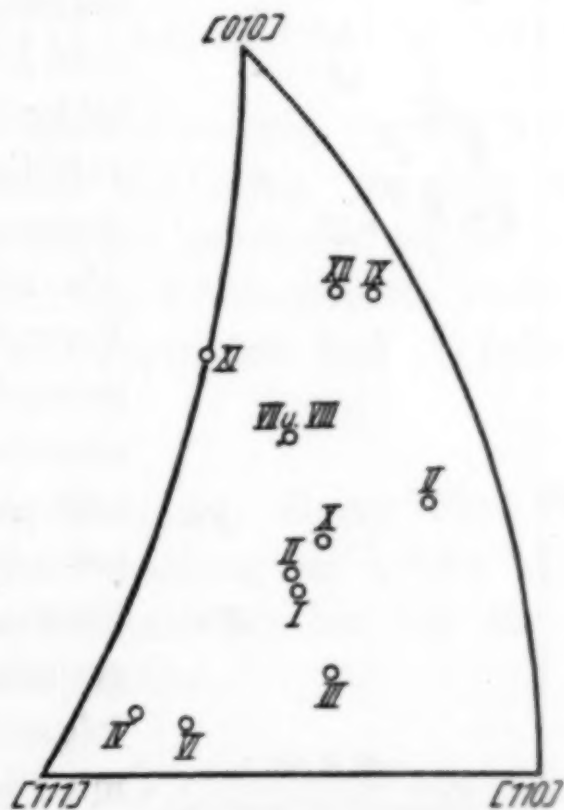


Fig. 3

60 bis 90 Stunden bei 25°C gerührt, um gut wägbare Gewichtsabnahmen zu erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Mittelwerte aus 3 Versuchsreihen wurden in Fig. 4 graphisch dargestellt. Man sieht hieraus, daß ein etwaiger Einfluß der Kristallorientierung auf die Löslichkeit nur eine untergeordnete Rolle spielt, daß also in erster Linie die Konzentration der Legierungen für die Lösungsgeschwindigkeit maßgebend ist. Die Einzelwerte der Ver-

Tabelle 1  
Relative Lösungsgeschwindigkeit verschiedener Kristallflächen

Nr.	At.-% Au	Orientierung	Mittel aus 3 Bestimmungen mit 60—90 Stunden Einwirkungsdauer
I	38,1	[6, 13, 21]	1,0
II	37,9	[4, 9, 16]	1,16
III	37,9	[4, 11, 14]	1,0
IV	38,1	[4, 5, 6]	1,04
V	39,8	[1, 6, 11]	0,46
VI	37,5	[9, 14, 16]	0,95
VII	39,7	[1, 2, 5]	0,30
VIII	38,4	[1, 2, 5]	0,93
IX	37,5	[1, 6, 21]	1,04
X	38,5	[2, 5, 9]	1,17
XI	37,8	[1, 1, 4]	1,13
XII	37,6	[1, 4, 15]	1,35

suchsergebnisse zeigten teilweise beträchtliche Schwankungen<sup>1)</sup>, die offenbar durch das Auftreten von passiven Stellen auf den Kristall-

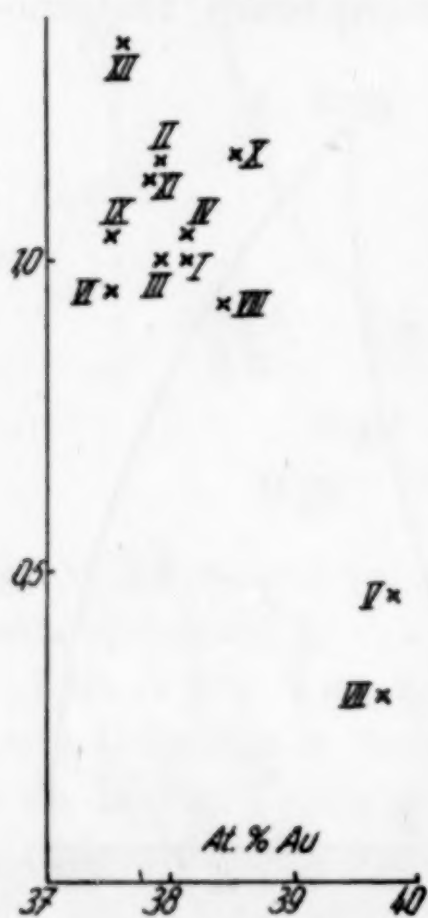


Fig. 4. Relative Lösungsgeschwindigkeit verschiedener Kristallflächen

Goldschicht offenbar zu einem kompakten Häutchen zusammengeschweißt, welches den Zutritt der Säure nahezu vollständig verhin-

derhalten. Diese waren erkennbar an dem partiellen Fehlen des bei dem Lösungsvorgang sich normalerweise ausbildenden braunen Goldbelags. Durch eine zufällige Beobachtung ergab sich eine neue Aussage über das Wesen dieser Goldschicht. Als nämlich die Proben nach 64stündiger Versuchsdauer ein zweites Mal in die Säure gebracht wurden, ohne die Kristalle abzuschleifen und zu polieren, war die Löslichkeit plötzlich auf den 4. Teil und noch weniger gesunken. Bei zwei Stücken konnte sogar überhaupt kein Gewichtsverlust mehr festgestellt werden. Die Erklärung hierfür ist folgende: Nach dem Überziehen der Kristalle mit Picein wurden die geringen Mengen desselben, die auf die Basisflächen gelangt waren, mit einem mit Benzol getränkten Filtrierpapier weggewischt. Dadurch wurde die beim ersten Versuch entstandene poröse Goldschicht offenbar zu einem kompakten Häutchen zusammengeschweißt, welches den Zutritt der Säure nahezu vollständig verhin-

<sup>1)</sup> In einer vor kurzem erschienenen Arbeit haben LE BLANC und ERLER [Ann. Phys. 16 (1933), 321] ebenfalls die starken Schwankungen der Versuchsergebnisse erwähnt, die sie bei Lösungsversuchen mit Gold-Silberblechen in der Nähe der Resistenzgrenze erhielten.



derte. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurden zwei weitere Versuchsreihen durchgeführt. Nachdem die Proben wieder frisch geschliffen und poliert worden waren, hatte sich bei dem folgenden Lösungsversuch von neuem ein brauner Goldbelag ausgebildet. Als nun beim Überziehen mit Picein ein Berühren der Goldschicht sorgfältig vermieden wurde, ergab sich die gleiche Löslichkeit, wie bei frisch polierten Kristallen. Außerdem wurde bei einer weiteren Versuchsreihe bei der einen Hälfte der Kristalle die Goldschicht mit einem weichen Tuch verrieben und dadurch zusammenhängend gemacht, während bei der anderen Hälfte die poröse Schicht nicht berührt wurde. Aus Tabelle 2 ist zu ersehen, daß sich von den

Tabelle 2  
Gelöste Mengen in mg

Nummer	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Au-Schicht nicht berührt	3,2	3,2	2,4	3,3	2,1	2,5	1,5	2,9	2,7	2,8	2,1	3,0
Au-Schicht verrieben	2,3	1,7	0,8	1,0	0,3	1,2	1,2	0,2	1,6	0,0	1,8	1,7

Proben mit dem kompakten Goldhäutchen durchweg weniger gelöst hat, als von den Kristallen mit porösem Goldbelag. Bei dem Verreiben mit dem Tuche wurde etwas stärker gedrückt, als bei dem Säubern der Proben mit benzolgetränktem Filtrierpapier. Dadurch wurde anscheinend die Goldschicht etwas abgerieben und die Schutzwirkung vermindert.

Dem Vorstand des Röntgenlaboratoriums, Herrn Prof. Dr. R. GLOCKER, danke ich herzlich für die Förderung der Arbeit. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

**Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.**

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1933.

## Einwirkung von Wasserstoff und Sauerstoff auf blaues Ultramarin

Von KURT LESCHEWSKI und HEINZ MÖLLER

In unserer Mitteilung über „Oxydation und Reduktion von Ultramarin“<sup>1)</sup> haben wir kürzlich beschrieben, unter welchen Bedingungen Wasserstoff und Sauerstoff auf blaues Ultramarin einwirken. Diese Einwirkung macht sich äußerlich bei der Wasserstoffbehandlung durch Farbaufhellung bemerkbar, die bei 400° am stärksten ist, während der Sauerstoff Farbvertiefung verursacht. In beiden Fällen bleibt der Farbton immer blau. Der „Reduktionsgrad“, d. h. die Menge des monosulfidischen Schwefels im Ultramarin nimmt bei der Wasserstoffeinwirkung stark zu und geht bei anschließender Sauerstoffbehandlung wieder stark zurück, jedoch nicht im gleichen Maße. Die hellblauen Wasserstoffkörper färben sich beim Erhitzen bis auf 550° — auch im Hochvakuum — langsam dunkelblau und geben hierbei merkliche Mengen Wasserstoffgas ab.

Zur Klärung dieser Verhältnisse waren wir bestrebt, in erster Linie durch die bei den Versuchen mit Wasserstoff und Sauerstoff gebildeten Wassermengen quantitative Beziehungen herauszuarbeiten, die uns auch Einblick in die Struktur des Schwefelanteils geben sollten. Dies war jedoch bisher nur begrenzt zu erreichen, da abgesehen von dem zum Silikatteil gehörigen Sauerstoff, der unangegriffen bleiben mußte, der Schwefelanteil selbst verschieden fest gebundenen Sauerstoff enthielt, wie aus der Temperaturabhängigkeit seiner Abspaltung hervorging. Außerdem war als weitere abhängige Variable bei jeder Wasserbildung die nebenher und ungleichmäßig verlaufende Schwefelabspaltung zu berücksichtigen; diese verhinderte überdies noch die Bestimmung des Wassers auf chemischem Wege<sup>2)</sup> und zwang uns, Methoden anzuwenden, die nur

<sup>1)</sup> K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 377.

<sup>2)</sup> Z. B. mit Magnesiumnitrid.



relativ richtige, d. h. für den Vergleich verwertbare Ergebnisse lieferten. Diese komplizierten Bedingungen und Schwierigkeiten, deren Umfang sich erst im Verlauf unserer Arbeiten bemerkbar machte, brachten es mit sich, daß wir für den Bau des Ultramarinkörpers hier nur angenähert quantitative Befunde beibringen können.

Wir erhitzten z. B. bei 400° blaues Ultramarin, das vorher im reinen Stickstoff bis zur Konstanz getrocknet war, so lange im reinen Wasserstoff, bis kein Wasser mehr abgegeben wurde; hierbei nahm der Körper allmählich eine sehr hellblaue Farbe an. Nach dieser Wasserstoffbehandlung wurde mehrere Stunden bei 500° im Hochvakuum ausgepumpt, wobei Dunkelblaufärbung eintrat. Die jetzt folgende Sauerstoffbehandlung wurde wieder so lange ausgedehnt, bis die Wasserabgabe beendet war. Darauf wurde erneut im Hochvakuum ausgepumpt und anschließend wieder mit Wasserstoff behandelt. Bei dieser wechselnden Behandlung mit Wasserstoff und Sauerstoff, die jedesmal durch Auspumpen im Hochvakuum getrennt war, erhielten wir in zwei Versuchsreihen bei 400° und 500° stetig fallende Wasserabgaben; bei 500° waren die abgegebenen Wassermengen erheblich größer. Die Versuchsreihen wurden so lange fortgeführt, bis schließlich in einem Versuchsgange die Wasserabgabe aufhörte; dies trat immer zuerst bei einer Sauerstoffbehandlung ein, während bei alsdann weiter fortgesetzter Wasserstoffbehandlung immer noch etwas Wasser gebildet wurde. Wir schließen hieraus, daß das blaue Ultramarin eine ausgeprägte Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff besitzt, die bei der Fabrikation bekanntlich eine Rolle spielt.

Auch für die Entstehung des blauen Ultramarins, dessen Färbung W. BILTZ auf eine „unvollständig oxydierte Schwefelverbindung“ zurückführt<sup>1)</sup>, ist Sauerstoff notwendig, und im Schwefelanteil des Ultramarins ist Sauerstoff nachweisbar vorhanden. Da man ihn aber in beträchtlichen Mengen mit Wasserstoff abspalten kann und trotzdem bei nachfolgendem Erhitzen des Körpers im Hochvakuum immer wieder die dunkelblaue Farbe zurückerhält (Ultramarinblau 3), so ist anzunehmen, daß Sauerstoff für den einmal gebildeten Farbkörper keine wesentliche Rolle mehr spielt. Dafür spricht auch, daß Ultramarinblau 3 bei neuerlichem Behandeln mit Wasserstoff nunmehr keinen Sauerstoff mehr abspaltet: Wasser wird nicht mehr gebildet.

<sup>1)</sup> W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 127 (1923), 169.

Die Veränderungen, welche die Wasserstoffeinwirkung im Ultramarin hervorruft, haben wir schon früher ausführlich beschrieben.<sup>1)</sup> Wir fügen hinzu, daß der Reduktionsgrad eines hellblauen Wasserstoffkörpers, den man für sich hoch genug — bis 700° — erhitzt, nach unsern bisherigen Ergebnissen so weit herabgesetzt wird, wie es der abgegebenen Wasserstoffmenge entspricht; über thermische Entgasungen unserer Ultramarinverbindungen werden wir später besonders berichten. Bei 500° ist nur ein Teil des aufgenommenen Wasserstoffs thermisch abspaltbar, während der Rest im Körper verbleibt, dann aber mit Sauerstoff entfernt werden kann. Bei allen diesen Umsetzungen bleibt die blaue Farbe erhalten und ändert sich nur in ihren Helligkeitsabstufungen.

Die Wasserstoffeinwirkung, die erst oberhalb 250° beginnt, haben wir bei 400° genau untersucht, um hierbei den Zusammenhang zwischen Wasserbildung, Schwefelabspaltung und Änderung des Reduktionsgrades kennenzulernen. Es zeigt sich, daß Wasserbildung und Reduktionsgrad in den ersten 3 Stunden stark anwachsen, in den folgenden 3 Stunden nur noch langsam weiter steigen und sich in den letzten 9 Stunden kaum noch ändern. Dagegen beginnt die Schwefelabspaltung erst mit der 4. Stunde und steigt — besonders von der 7. Stunde ab — steil aufwärts. Es sind also zwei zeitlich getrennte Vorgänge zu beobachten: Zuerst wird der abspaltbare Sauerstoff des Ultramarins abgebaut und zum Teil durch Wasserstoff ersetzt; damit steigt zwangsläufig der Reduktionsgrad bis zum Höchstwert. Von jetzt ab betätigt sich der Wasserstoff nur noch am Schwefel, und zwar in der Weise, daß er ihn als Schwefelwasserstoff in relativ kleinen Mengen stetig fortführt.

Bei allen Versuchen, in denen wir Wasserstoff oder Sauerstoff auf blaues Ultramarin einwirken ließen, haben wir durch Röntgendiagramme unserer Körper fortlaufend ihre unveränderte Gitterstruktur sichergestellt; in keinem Falle haben wir mit Zersetzungsprodukten gearbeitet.

Wir haben weiterhin beobachtet, daß das hellblaue Wasserstoff-Ultramarin bei gewöhnlicher Temperatur durch Ultraviolettbestrahlung<sup>2)</sup> sich schon nach wenigen Minuten dunkler färbt und nach einigen Stunden schließlich eine graublaue Farbe annimmt. Sehr viel

<sup>1)</sup> K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, l. c.

<sup>2)</sup> Quarzquecksilberlampe von HERAEUS.



stärker werden die von uns früher beschriebenen<sup>1)</sup> weißen Formiatultramarine verändert, die sich im ultravioletten Licht kräftig blau färben.

#### Versuchsteil

- I. Ausgangsmaterial: Handelsübliches, blaues Ultramarin 36,9%  $\text{SiO}_2$ ; 30,6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 15,7% Na; 7,9% S.
- II. Die Ausführung der Wasserstoff- und Sauerstoffbehandlung haben wir schon früher<sup>1)</sup> ausführlich beschrieben und jetzt wieder in gleicher Weise vorgenommen.
- Es folgen hierunter die Ergebnisse von 2 Versuchsreihen (400 und 500°), in denen blaues Ultramarin abwechselnd in Wasserstoff und Sauerstoff erhitzt wurde. Nach jedem Einzelversuch erfolgte zweistündiges Abspumpen im Hochvakuum bei 500°. Jeder Einzelversuch dauerte bis zum Ende der Wasserbildung.

#### Versuchsreihe bei 400°.

Die angegebenen Werte beziehen sich auf 10 g Einwaage

	Std.	Gebildetes Wasser in mg	Gebildetes Wasser in mg	Abgespaltener Schwefel in mg
1. Wasserstoffbehandlung . . .	15	70,2	—	23,6
1. Sauerstoffbehandlung . . .	10	—	38,5	3,6
2. Wasserstoffbehandlung . . .	10	44	—	1,7
2. Sauerstoffbehandlung . . .	10	—	7,4	—
3. Wasserstoffbehandlung . . .	10	26,4	—	2,7
3. Sauerstoffbehandlung . . .	5	—	5,3	—
4. Wasserstoffbehandlung . . .	10	21,1	—	2,0
4. Sauerstoffbehandlung . . .	5	—	4,2	—

#### Versuchsreihe bei 500°.

Die angegebenen Werte beziehen sich auf 10 g Einwaage

	Std.	Gebildetes Wasser in mg	Gebildetes Wasser in mg	Abgespaltener Schwefel in mg
1. Wasserstoffbehandlung . . .	20	184,2	—	57,2
1. Sauerstoffbehandlung . . .	15	—	72,0	—
2. Wasserstoffbehandlung . . .	15	119,0	—	11,9
2. Sauerstoffbehandlung . . .	10	—	16,7	—
3. Wasserstoffbehandlung . . .	10	44,0	—	3,1
3. Sauerstoffbehandlung . . .	10	—	18,2	—
4. Wasserstoffbehandlung . . .	10	40,8	—	3,4
4. Sauerstoffbehandlung . . .	5	—	6,1	—
5. Wasserstoffbehandlung . . .	10	32,0	—	2,8
5. Sauerstoffbehandlung . . .	5	—	3,0	—

<sup>1)</sup> K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, l. c.

III. Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffeinwirkung auf Ultramarinblau bei 400°, gezeigt an den Änderungen von Reduktionsgrad, sowie der Sauerstoff- und Schwefelabspaltung.

Dauer der Einwirkung in Stunden	Reduktionsgrad (= % monosulfidischer Schwefel)	Gebildetes Wasser in mg	Abgespaltener Schwefel in mg
1	3,3	11,0	0
3	5,2	24,0	0,2
4	5,3	23,0	1,0
6	5,5	27,6	1,3
8	5,8	33,0	7,5
10	5,6	32,8	10,6
15	5,8	32,6	17,0

Die angegebenen Werte beziehen sich auf je 5 g Einwaage. Für jeden Versuch wurde neue Substanz verwendet, die bei 500° konstant getrocknet war.

#### Zusammenfassung

Bei der abwechselnden Hydrierung und Dehydrierung von blauem Ultramarin erhält man stark abnehmende Mengen von Reaktionswasser, während die Farbe zwischen hell- und dunkelblau pendelt. Wenn wir auch jetzt nur angenähert quantitative Befunde für diese Versuchsreihen mitteilen, so halten wir es doch für aussichtsvoll, mittels dieser Methode weiteren Einblick in den Aufbau des Farbkörpers vom Ultramarinblau zu gewinnen.

Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Hochschule Berlin sprechen wir für die Überlassung von Mitteln und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung von Hochvakuumgeräten unsern ergebenen Dank aus.

*Berlin, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1933.



## Die Rückbildung von blauem Ultramarin aus einem farblosen Abbauprodukt

VON KURT LESCHEWSKI

Gemeinsam mit HEINZ MÖLLER, JEAN BARROLLIER  
und ERNST PODSCHUS

Bei meinen Arbeiten über Ultramarin, die ich in letzter Zeit zusammen mit H. MÖLLER ausgeführt habe<sup>1)</sup>, sind wir regelmäßig von einem fertigen blauen Ultramarin ausgegangen und haben versucht, durch geeignete Umsetzungen Aufschluß über die Natur des färbenden Bestandteils zu erhalten. Dagegen haben wir die laboratoriumsmäßige Darstellung blauer Ultramarinverbindungen zunächst zurückgestellt, weil nach den Angaben der Literatur<sup>2)</sup> einheitliche Reaktionsprodukte hierbei nicht zu erhalten sind. Dies liegt hauptsächlich darin begründet, daß bei der Ultramarinsynthese viele Umsetzungen nebeneinander und unübersichtlich ablaufen, so daß man mangels ausreichender Kenntnis der Versuchsbedingungen nicht zu definierten Endkörpern gleichmäßiger Zusammensetzung gelangen kann. Wir haben deswegen die Bildung von blauem Ultramarin im Laboratoriumsversuch auf einem anderen Wege angestrebt: Wir benutzten ein amorphes Abbauprodukt, von dem Kieselsäure, Tonerde und Schwefelanteil im wesentlichen unverändert blieben, während die entscheidenden Umsetzungen sich ausschließlich am Alkali abspielten. Auf diese Weise wurde eine ganz bestimmte Reaktionsfolge ausgesondert und damit eine vollkommene Übersichtlichkeit der Blaubildung erreicht.

Zunächst spalteten wir in siedendem Äthylenchlorhydrin aus blauem Ultramarin (I) fast das ganze Alkali ab<sup>3)</sup> und erhielten so einen amorphen, weißen Körper (II). Dieser wurde mit Natriumnitrat bei 550° 5 Stunden geschmolzen und färbte sich hierbei grüngelb (III)

<sup>1)</sup> K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, Ber. **65** (1932), 250; Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 369 u. 377.

<sup>2)</sup> Zum Beispiel L. BOCK, Die Konstitution der Ultramarine. 1924. S. 43.

<sup>3)</sup> K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, l. c.

unter Alkaliaufnahme. Bis  $550^{\circ}$  geht diese Alkaliaufnahme in der Salpeterschmelze ohne Zersetzung vor sich; oberhalb dieser Temperatur bilden sich bläulich-grüne Schmelzkörper, bis bei  $600^{\circ}$  vollständige Zersetzung unter Entfärbung eintritt. Wir vermieden jegliche Zersetzung dadurch, daß wir den bei  $550^{\circ}$  erhaltenen, grüngelben Körper durch Auswaschen vollkommen vom Salpeterückstand befreien und darauf für sich an der Luft im lose bedeckten Quarzglas 12 Stunden bei  $700^{\circ}$  erhitzen. Hierbei erhielten wir ein gleichmäßig blau gefärbtes<sup>1)</sup>, kristallisiertes Ultramarin (IV); sein Röntgendiagramm zeigt die Linien des Ultramaringitters.<sup>2)</sup> Der bei diesem Körper merkbare Schwefelverlust ist durch die Alkalität der Salpeterschmelze und die hohen Versuchstemperaturen veranlaßt, beeinträchtigt aber nicht den Erfolg der Arbeitsweise. Der Vollständigkeit halber haben wir durch nachfolgende Schwefelung<sup>3)</sup> ein dunkelblaues Endprodukt (V) mit wieder höherem Schwefelgehalt dargestellt.

Zunächst schien es so, als ob die erhaltene Blaufärbung nur durch Rekristallisation des grüngelben Körpers (III) verursacht wäre. Tatsächlich blieb aber die Blaufärbung aus, wenn man den grüngelben Körper im reinen Stickstoff oder im reinen Sauerstoff unter sonst gleichen Bedingungen erhitze. Im Stickstoff bildete sich ein rötlich-grauer, im Sauerstoff ein mandelgrüner Körper, die beide noch weiter untersucht werden. Wir schlossen hieraus, daß für die Blaubildung, wie wir sie im lose bedeckten Quarzrohr bereits beobachtet hatten, eine beschränkte Sauerstoffzufuhr notwendig sei. Wir nahmen deshalb die Erhitzung des grüngelben Zwischenprodukts in einem langsamen Luftstrom vor, der in der Stunde etwa 50 ccm Sauerstoff durch 2 g Substanz führte; hierbei trat die erwartete Blaufärbung wieder ein. Damit ist bewiesen, daß eine „unvollständige Oxydation“ vorliegt, die W. BILTZ<sup>4)</sup> für die Bildung der blauen Ultramarinfarbe vorausgesetzt hat.

Von der geplanten, ausführlichen Bearbeitung der aufgefundenen Blaubildung und der dabei entstehenden Körper erwarten wir neue wichtige Aufschlüsse über das Prinzip der Ultramarinfärbung. Dar-

<sup>1)</sup> Dunkles Himmelblau. Eine korrekte Messung der blauen Farbstärken mittels der in der Technik gebräuchlichen Mischproben ist hier wegen der verschiedenen Farbtöne nicht möglich und wird nötigenfalls später auf spektral-photometrischem Wege ausgeführt werden.

<sup>2)</sup> F. M. JAEGER, Transact. Faraday Soc. 25 (1929), 320.

<sup>3)</sup> Der Körper (IV) wurde mit überschüssigem Schwefel oberhalb  $400^{\circ}$  mehrere Stunden erhitzt.

<sup>4)</sup> W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 127 (1923), 169.



über hinaus kommt dem bei 700° erhaltenen blauen Körper noch eine besondere Bedeutung zu, insofern, als er im Gegensatz zu den blauen Ultramarinen der Technik, die meist aus gemischten Handelssorten bestehen, bezüglich seines Gehalts an Schwefel und Alkali infolge seiner Vorbehandlung als einheitliche Verbindung betrachtet werden kann.

	SiO <sub>2</sub> in %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in %	Na in %	S in %	
I. Ausgangsultramarin .	36,9	30,6	15,7	7,9	dunkelblau, kristallin
II. Weißer Äthylenchlor- hydrinkörper . . . . .	41,8	35,1	1,5	8,6	weiß, amorph
III. Grüngelbes Zwischen- produkt . . . . .	35,3	28,2	19,3	6,3	grüngelb, amorph
IV. Blaues, bei 700° gebil- detes Ultramarin . .	38,1	29,9	16,7	4,6	blau, kristallin
V. Körper IV, höher ge- schwefelt . . . . .	37,1	29,1	17,1	6,2	dunkelblau, kristallin

Fassen wir die Ergebnisse unserer Arbeiten über die blaue Ultramarinfarbe zusammen, so können wir aussagen, daß Kieselsäure oder Tonerde für sich nicht die Blaufärbung verursachen. Dafür spricht auch, daß in allen unsern Ultramarinverbindungen unabhängig von Färbung oder Farblosigkeit sich immer wieder etwa das gleiche Verhältnis von Kieselsäure zu Tonerde findet, das auch der bei der Fabrikation ursprünglich verwendete Ton aufweist.<sup>1)</sup> Inwieweit Verbindungen von Kieselsäure mit Tonerde für die Ultramarinfärbung oder als Farbträger in Betracht kommen, darüber haben in letzter Zeit W. VERNADSKY<sup>2)</sup> und M. DOMINIKIEWICZ<sup>3)</sup> mehrfach berichtet; diese Probleme gehören in das Gebiet der reinen Silikatforschung und sind von uns bisher nicht bearbeitet worden. Die kristalline Struktur der Ultramarine haben F. M. JAEGER<sup>4)</sup> und neuerdings TOM F. W. BARTH<sup>5)</sup> beschrieben.

Wir haben uns ausschließlich mit den Schwefel- und Alkalianteilen des blauen Ultramarins befaßt; denn von diesen beiden zusammen ist die blaue Ultramarinfarbe abhängig. Es trifft nicht zu, daß „die Färbung ausschließlich auf den Schwefel zurückzuführen

<sup>1)</sup> Wir verdanken diese Mitteilung den Ver. Ultramarinfabriken A.-G., Köln, die uns auch das gesamte Ausgangsmaterial zur Verfügung stellten.

<sup>2)</sup> W. VERNADSKY, Compt. Rend. Acad. Sci. U. R. S. S. Ser. A (1932), 107—124.

<sup>3)</sup> M. DOMINIKIEWICZ, Roczniki Chem. 12 (1932), 836 u. 913.

<sup>4)</sup> F. M. JAEGER, l. c.

<sup>5)</sup> TOM F. W. BARTH, Z. Kristallogr. (A) 83 (1932), 405.

ist".<sup>1)</sup> Auch können nach unseren Versuchsergebnissen, mit denen wir den Alkaliabbau und anschließend die Wiederaufnahme des Alkalis unabhängig vom Schwefelanteil erreichten, schwerlich Anlagerungen von Schwefelnatrium oder ähnlichen Polysulfiden — z. B. an das Nephelinmolekül — die Blaufärbung der künstlichen Ultramarine verursachen. Vielmehr tritt die blaue Farbe nur dann auf, wenn ein besonderes System von Alkali und Schwefel im Ultramarinkörper vorhanden ist.

Über die Bedeutung des Alkalis im blauen Ultramarin haben wir vor kurzem ausführlich berichtet<sup>2)</sup>; deshalb beschränken wir uns jetzt auf den Hinweis, daß das Alkali die Ultramarinfärbung beeinflussen kann, wenn der Schwefelanteil in einer spezifischen Anordnung vorliegt. Diese Anordnung ist uns noch nicht im einzelnen bekannt. Wir wissen bisher, daß der Schwefelanteil des blauen Ultramarins aus monosulfidischen und polysulfidischen Gruppen besteht. Außerdem ist auch Schwefel vorhanden, der an Sauerstoff gebunden ist. Dieser Sauerstoff ist von der Ultramarinbildung her im Molekül verblieben und läßt sich mit Wasserstoff größtenteils abspalten. Trotzdem bleibt der blaue Farbton erhalten; durch Erhitzen des hellblauen Wasserstoffkörpers im Hochvakuum erhält man die alte, dunkelblaue Farbe zurück.<sup>3)</sup> Demnach gehört der Sauerstoff nicht zu den Elementen, welche — wie Schwefel und Alkali — für die Existenz der blauen Ultramarinfarbe unbedingt notwendig sind. Noch eine Eigenschaft des Schwefelanteils muß besonders hervorgehoben werden, nämlich seine Widerstandsfähigkeit gegen Abbauversuche; nach unseren bisherigen Erfahrungen läßt sich — im Gegensatz zum Alkali — der Schwefel allein nicht abspalten. Wir schließen hieraus, daß der Schwefelanteil mit dem Grundsilikat fest verbunden ist.

Zum Schluß bemerken wir, daß eine ähnliche Wiederblaufärbung, wie die eben beschriebene, von uns vor kurzem beobachtet wurde, als wir in geschmolzenem Natronsalpeter ein farbloses, kristallines Ultramarin erhitzen, das wir durch Behandlung unseres blauen Ausgangsultramarins (I) mit Chlor bei etwa 400° gewonnen hatten; hierüber werden wir später ausführlich berichten.

<sup>1)</sup> F. ULLMANN, Encyklopädie d. Techn. Chem., 10 (1932), 235.

<sup>2)</sup> K. LESCHEWSKI u. H. MÖLLER, l. c.

<sup>3)</sup> Vgl. die vorstehende Mitteilung.

*Berlin, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1933.



a  
s  
-  
a  
n  
-  
s  
-  
g  
.  
s  
-  
.  
-  
n  
n  
-  
n  
z  
e  
,  
n  
-  
r  
  
,  
,  
s  
n  
;  
  
-

